

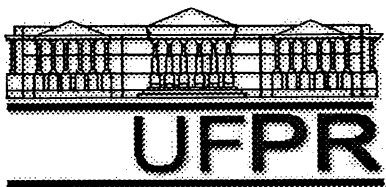
INVESTIGAÇÃO DA MORFOLOGIA E DAS CARACTERÍSTICAS DAS INTERFACES ENTRE METAIS E POLÍMEROS

Ricardo Berton

Dissertação apresentada ao Curso de Pós
Graduação em Física do Setor de Ciências
Exatas da UFPR como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Ciências,
sob a orientação do Prof. Dr. Ivo A.
Hümmelgen.

CURITIBA

1998



Universidade Federal do Paraná
Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 19081
81531-990 Curitiba-PR
Fax: 041 - 267 4236
Telefone: 041 366 2323 ramal 3197
E-mail: iah@fisica.ufpr.br

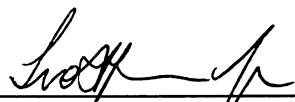
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE RICARDO BERTON

**TÍTULO DA TESE: "INVESTIGAÇÃO DA MORFOLOGIA E DAS CARACTERÍSTICAS
DAS INTERFACES ENTRE METAIS E POLÍMEROS"**

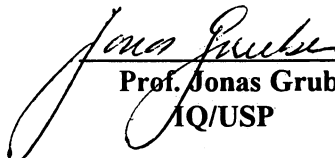
Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às nove horas, nesta data,
após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir
Conceito A.

Curitiba, 22 de abril de 1998

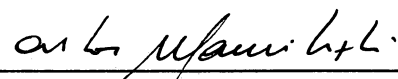
Banca Examinadora:



Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen
Presidente/Orientador



Prof. Jonas Gruber
IQ/USP



Prof. Carlos Mauricio Lepiensi
DF/UFPR

Resumo

Neste trabalho utilizam-se medidas de transporte de carga e microscopia eletrônica de transmissão para investigar interfaces entre polímeros e metais. São investigados o poli-(p-fenileno vinileno) (PPV) e o poli-(4,7-benzotiofeno vinileno) (PBTv) com interfaces com alumínio e ouro para o PPV e alumínio e estanho para o PBTv. Utilizando-se ajustes numéricos em curvas de $\ln(I/V^2) \times I/V$, obtidas de medidas de corrente por tensão, consegue-se calcular a eletroafinidade dos polímeros por dois métodos distintos. Estes ajustes confirmaram o valor já conhecido do módulo da eletroafinidade do PPV igual a 3.9 eV e determinaram o módulo da eletroafinidade do PBTv igual a ~4,1 eV. Através da microscopia eletrônica de transmissão em secção de corte investigam-se as mesmas interfaces utilizadas para medidas de transporte de carga. Relacionam-se, quando possível, os efeitos encontrados nas medidas com as características morfológicas da interface. Através desta investigação determinou-se que a variação da espessura a grandes distâncias provoca o aparecimento de curtos-circuitos em dispositivos com PPV e alumínio; Esta mesma variação de espessura combinada com a difusão e posterior precipitação de ouro provoca o mesmo efeito em dispositivos com PPV e ouro (o mesmo acontece para dispositivos com PBTv, alumínio e estanho). Determina-se ainda que a interface de PPV com alumínio é estável com boa aderência e sem interdifusão detectável. Determina-se também que a interface de PPV com ouro apresenta difusão e baixa aderência. Determina-se ainda que a interface de PBTv com alumínio e estanho não têm boa aderência com a existência de difusão de metal para dentro do polímero. Verifica-se que o PBTv pode ser utilizado como camada intermediária entre um eletrodo de alumínio e o PPV. Verifica-se que a técnica de deposição dos polímeros utilizada para construção dos dispositivos é a responsável pela grande variação na espessura a grandes distâncias e indica-se uma outra técnica a ser utilizada em trabalhos futuros.

Abstract

In this work electrical measurements and transmission electron microscopy are used to investigate polymers/metals interfaces. The poly(p-phenylenevinylene) (PPV) and the poly(4,7-benzothiofenevinylene) (PBTv) are investigated (aluminum and gold interfaces for PPV and aluminum and tin interfaces for the PBTv). The electron affinity of the polymers is calculated using numerical fits in curves of $\ln(I/V^2) \times I/V$, obtained by current by voltage measurements, through two different ways. This fits confirm the electron affinity of PPV to be 3.9 eV and determinate the electron affinity of PBTv to be ~ 4.1 eV. The same interfaces used for the electrical measurements are investigated by cross sectional transmission electron microscopy. The interface morphological characteristics are correlated with the behavior observed in electrical measurements. Through this investigation the short circuits are associated to the long range thickness variations in devices with PPV and aluminum. This thickness variation combined with diffusion and subsequent precipitation of gold is the reason for the short circuit in devices with this metal and PPV. The same happens to the PBTv/tin and PBTv/aluminum devices. It is found that aluminum/PPV interface is stable with good adhesion and free of inter-diffusion, and that in PPV/gold interface diffusion exists, as well has a bad adhesion. Similarly, in the PBTv/aluminum or PBTv/tin interfaces diffusion occurs and bad adhesion is also observed. The PBTv is found to be a potential candidate to operate as intermediate layer between an aluminum electrode and a PPV layer in a light emitting device. The long range thickness variation is attributed to the thin polymer film production process and alternatives are suggested to avoid this problem.

Índice

APRESENTAÇÃO	01
1 INTRODUÇÃO	03
1a - Polímeros conjugados	03
1b - Eletroluminescência de dispositivos emissores de luz	06
1c - Desenvolvimentos recentes e tendências	07
1d - O poli(p-fenilenovinileno) ou PPV	09
1e - O poli(4,7-benzotiofenovinileno) ou PBTv	10
1f - Mecanismos de injeção de carga em interfaces metal-polímero	11
1g - Microscopia eletrônica de transmissão	14
1h - Microscopia eletrônica de transmissão em cortes transversais	16
1i - Ultramicrotomia	16
1j - Emblocamento com resina	17
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	18
2a - Preparação dos materiais utilizados	18
2b - Deposição de filmes metálicos	19
2c - Deposição de filmes poliméricos	19
2d - Preparação de amostras para medida de transporte de carga	20
2e - Medidas de transporte de carga	22
2f - Emblocamento com resina	23
2g - Preparação de amostras para o corte para a investigação por TEM	24
2h - Investigação por TEM	25
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3a - Resultados para o PPV	26
3b - Amostras com alumínio - Al/PPV/Al	26
3c - Medidas de transporte de carga em amostras Al/PPV/Al	27

3d - Investigação por microscopia eletrônica em amostras Al/PPV/Al	30
3e - Amostras com ouro - Au/PPV/Au	34
3f - Investigação por microscopia eletrônica em amostras Au/PPV/Au	34
3g - Amostras com PBTv	41
3h - Medidas de transporte de carga	41
3i - Investigação com TEM	54
4 DISCUSSÃO FINAL	60
4a - Discussão sobre o PPV - Resultados para o alumínio	60
4b - Discussão sobre o PPV - Resultados para o ouro	62
4c - Discussão sobre o PBTv	63
4d - Discussão geral - Diretrizes	66
5 CONCLUSÃO	68
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
APÊNDICE A	70
APÊNDICE B	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
AGRADECIMENTOS	82

Apresentação

Nesta dissertação apresentam-se os estudos de uma classe relativamente nova de materiais utilizados em opto-eletrônica, os polímeros semicondutores, mais especificamente o poli(p-fenilenovinileno) (PPV) e o poli(4,7-benzotiofenovinileno) (PBTv). Estes materiais têm suas interfaces com metais investigadas em relação às propriedades elétricas e morfológicas.

Os polímeros, principalmente os conhecidos popularmente como plásticos, já têm uma ampla aplicação como embalagens, bastidores, móveis, isolantes elétricos, vestuário, etc.. A possibilidade de que polímeros conduzissem eletricidade não é nova, sendo conhecida desde os anos 40. Foi a partir da descoberta de que o poliacetileno podia exibir condução semelhante a dos metais, na década de 70 porém, que estes materiais começaram a despertar mais o interesse em seu uso na indústria eletrônica. Este interesse recebeu um enorme impulso no início dos anos 90 quando descobriu-se que o PPV podia emitir luz quando percorrido por uma corrente elétrica. A partir deste momento começou uma corrida para obter novos materiais com as mesmas características e que pudessem suplantiar os materiais atualmente utilizados.

Esta corrida deixou no entanto vários problemas para serem explicados e é alguns destes problemas que se estuda neste trabalho. Para emitir luz os polímeros precisam ser percorridos por uma corrente elétrica, como já foi citado para o PPV. Esta corrente elétrica é introduzida nos polímeros através de eletrodos, metálicos ou não. A interface que estes materiais fazem com os polímeros é um dos fatores predominantes na quantidade de corrente que passará pelo polímero e conseqüentemente na eficiência que terá um dispositivo construído com estes materiais. A compreensão do que acontece nestas interfaces está diretamente ligado com a melhor eficiência que se pode conseguir em um dispositivo.

Porém não basta medir a quantidade de corrente que se transfere para o polímero, o que chamamos de injeção de carga, é necessário saber qual a forma desta interface, quais os prejuízos de se colocar o eletrodo em contato com o polímero ou quais as vantagens de se utilizar este ou aquele material. Por isso são feitas investigações com objetivo de

caracterizar eletricamente estas interfaces e investigações com intuito de visualizar a morfologia das mesmas. O que a técnica de análise química mede a visualização mostra em que ponto ocorre. Para o tamanho dos detalhes em que se está interessado e o tipo de visualização que é necessário a técnica de microscopia eletrônica por transmissão é a mais indicada.

Este trabalho visa então esclarecer alguns problemas relativos à interface entre os dois polímeros já citados e alguns metais através da associação de medidas de transporte de carga, medidas elétricas, e a microscopia eletrônica de transmissão, relacionando as características elétricas com a morfologia.

1 Introdução.

Neste capítulo são discutidos os conceitos básicos utilizados neste trabalho. São conceitos relativos a polímeros conjugados, sua síntese e utilização em dispositivos optoeletrônicos; conceitos relativos a injeção de carga nestes polímeros e modelos teóricos propostos para explicá-la e finalmente conceitos relativos à microscopia eletrônica e sua utilização para investigação de interfaces. Ainda no final deste capítulo será apresentada uma seção em que se discute quais caminhos estão sendo tomados pelos diversos grupos que trabalham com polímeros conjugados.

Desde que os polímeros, principalmente os plásticos, foram sintetizados e utilizados comercialmente provocaram uma revolução tecnológica, estando quase onipresentes em nosso modo de vida atual. Há pouco mais de duas décadas começou a se desenhar uma nova revolução envolvendo esses materiais. Em 1977 [1] foi descoberto que o poliacetileno dopado podia conduzir bem eletricidade. A revolução tomou um impulso maior ainda quando em 1990 [2] foi descoberta a eletroluminescência do poli(p-fenilenovinileno) ou PPV. Esta descoberta abriu o leque de aplicações para estes polímeros que são chamados de conjugados. A eletroluminescência permite que sejam confeccionados dispositivos emissores de luz com características semelhantes aos já existentes, feitos de semicondutores inorgânicos.

As vantagens de se utilizar os novos materiais começaram a ficar evidentes quando se conseguiu produzir o primeiro dispositivo emissor de luz de cor azul [3] completando o conjunto de cores necessárias para se construir um display para exibir imagens. A possibilidade de processamento, produção em larga escala e baixo custo é outra vantagem. Ainda têm-se a possibilidade de confeccionar dispositivos com grande área ativa [4], o que é impraticável com os dispositivos derivados de semicondutores inorgânicos.

1a Polímeros conjugados.

Um polímero é dito conjugado quando têm uma sucessão de ligações duplas intercaladas por ligações simples. Exemplos de polímeros conjugados podem ser vistos

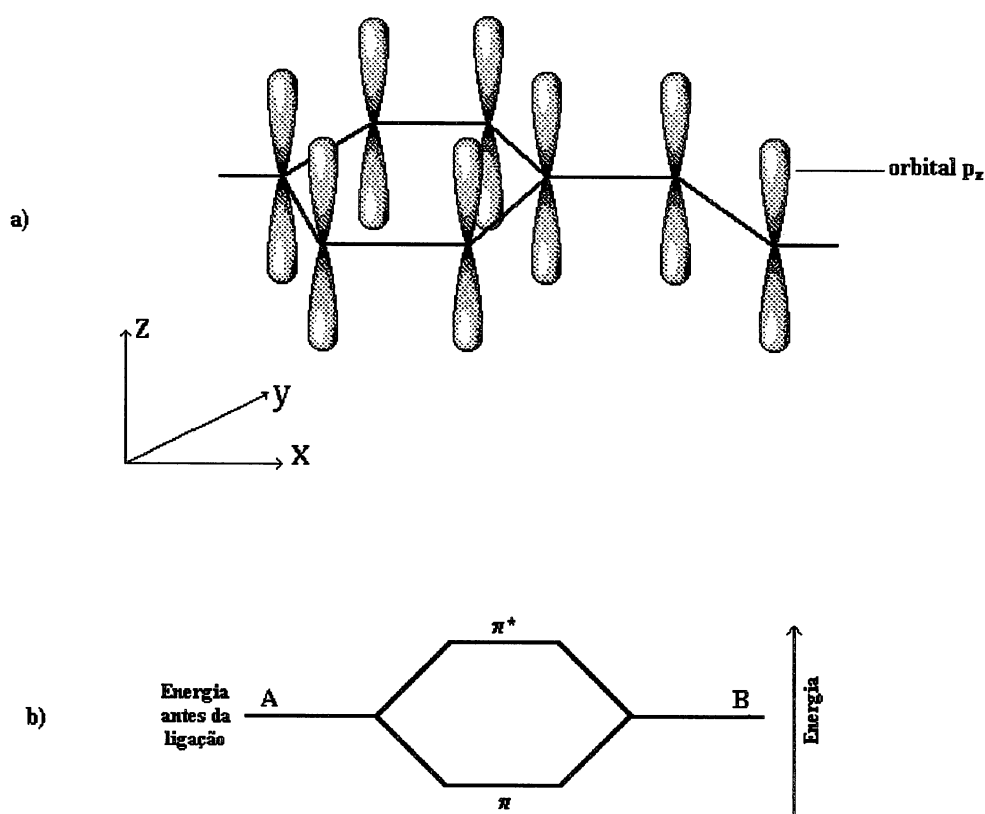


Figura 1.2 a) Representação dos orbitais p_z responsáveis pelas ligações π . Nesta figura os orbitais estão representados como se não estivessem ligados, formando a ligação dupla. b) Representação dos níveis de energia das ligações π e π^ . O traço que se divide em dois níveis representa a energia correspondente ao estado não ligado. A e B são os orbitais eletrônicos não perturbados dos átomos A e B respectivamente.*

Quando se considera uma cadeia infinita estes estados produzem então duas bandas de energia, a 0 K, uma cheia (banda de valência) e uma vazia (banda de condução). O comprimento de conjugação interfere na distância entre as bandas. Estas bandas possuem limites que recebem nomes especiais. O limite superior da banda oriunda do orbital ligante, equivalente à banda de valência, é chamado de orbital molecular ocupado mais alto, ou em inglês “Highest Occupied Molecular Orbital” fornecendo a sigla HOMO que será utilizada daqui para frente. O limite inferior da banda oriunda do orbital antiligante, equivalente à banda de condução, recebe o nome de orbital molecular desocupado mais baixo, ou em inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”

forneendo a sigla LUMO que também será utilizado no decorrer deste trabalho. Esta estrutura é mostrada na figura 1.3.

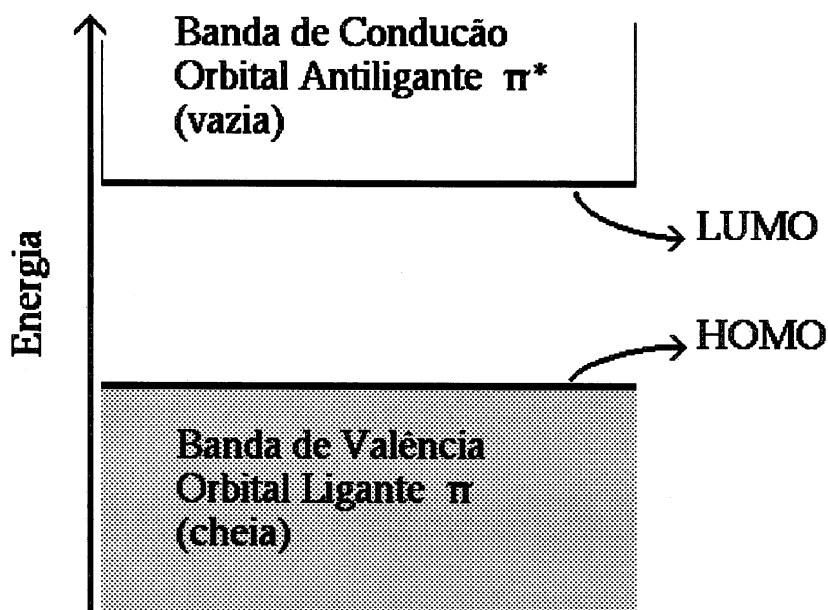


Figura 1.3 - Estrutura de bandas de um polímero conjugado e suas associações com os termos utilizados para semicondutores inorgânicos.

1b Eletroluminescência e dispositivos emissores de luz.

A eletroluminescência ocorre quando um elétron, é introduzido na banda de condução e uma carga positiva, a falta de um elétron que chamamos de buraco, é introduzida na banda de valência. Na recombinação destas cargas ocorre a emissão de luz. Para que esta recombinação aconteça é necessário que as cargas inicialmente independentes se associem criando um par elétron buraco e ainda que esta associação seja em um estado singlete. O estado singlete vêm da associação de spins das duas partículas, que sendo férmions possuem spins semi-inteiros. As possibilidades de combinação são quatro; três estão associadas aos estados tripletes, daí o seu nome e a combinação restante é chamada de singlete. Desta limitação a uma combinação vêm o limite máximo de eficiência quântica de um dispositivo eletroluminescente que é de 25%.

Um dispositivo emissor de luz é composto de uma seqüência de materiais em que cada um cumpre uma função. Inicialmente são necessários eletrodos que farão a introdução ou injeção de cargas. Entre estes eletrodos é necessário um material chamado de camada ativa, no qual serão injetadas as cargas que serão recombinadas havendo

então a emissão de luz. Normalmente estes dispositivos, principalmente os inorgânicos, são diodos. Por isso eles são chamados de diodos emissores de luz (ou “Light Emmiting Diodes” em inglês). Doravante serão referenciados por sua sigla em inglês LEDs.

A estrutura usual em que são confeccionados estes LEDs é chamada de sanduíche [2, 5, 6, 7]. Esta estrutura é composta por camadas que são superpostas como em um sanduíche, conforme pode ser vista na figura 1.4. Inicialmente deposita-se um dos eletrodos, em seguida a camada ativa e por último o segundo eletrodo. Normalmente um destes eletrodos é transparente ou semitransparente, para permitir a saída de luz do dispositivo.

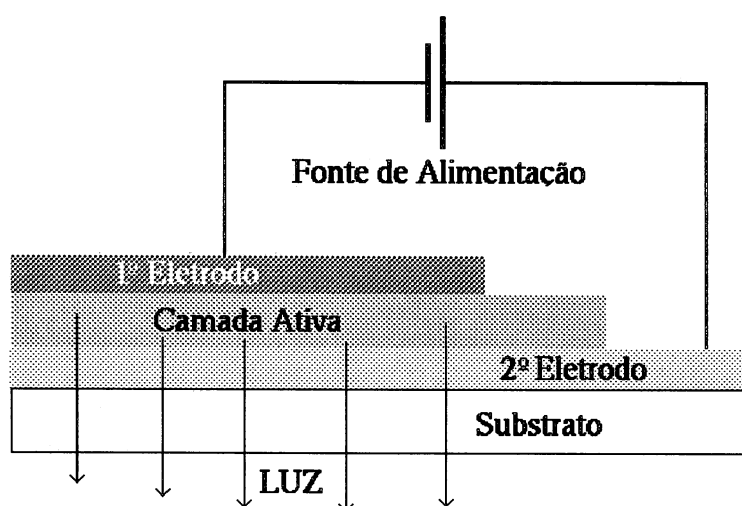


Figura 1.4 - Estrutura usual de um LED mostrando os eletrodos e a camada ativa.

1c Desenvolvimentos recentes e tendências.

Diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo trabalham com polímeros conjugados. Entre os principais se encontram o de Cambridge na Inglaterra, o da Universidade da Califórnia, o da Universidade de Linköping na Suécia e o da Universidade de Mons-Hainaut na Bélgica. Ainda diversas empresas têm grupos próprios ou trabalham em cooperação com alguma universidade, entre as mais conhecidas podemos destacar a IBM, a Xerox, a Phillips e a AT&T (atualmente Lucent Technologies) através dos Laboratórios Bell.

O desenvolvimento dos LEDs de polímeros têm levado a novas descobertas e ramificações nas pesquisas. Na sequência são relatados alguns trabalhos atuais desenvolvidos por estes diversos grupos espalhados pelo mundo.

Uma das linhas de pesquisa que deriva diretamente do desenvolvimento é a de Laser de estado sólido baseado em polímeros. A construção de microcavidades em que se coloca um polímero como elemento ativo na emissão de luz [8] levou a construção de laseres. O grupo chefiado pelo Prof. Franck Karasz na Universidade de Amherst construiu um laser de polímero com emissão na região do espectro da cor azul que pode ser sintonizado para emitir de 480 a 510nm [9].

Um problema para a construção de LEDs com área ativa grande é a irregularidade na espessura do polímero depositado, como será discutido no capítulo Discussão Final. Para contornar este problema têm sido utilizada a técnica de deposição por vapor químico. Vários grupos têm obtido sucesso com diferentes polímeros [10, 11, 12, 13].

Novos materiais e respectivas características têm sido apresentados. Como exemplo, o material que pode ter a cor sintonizada pela redução ou ampliação do número de meros do composto central, um oligotiofeno [14]. Outro exemplo um novo derivado do PPV contendo complexos com metal que podem aumentar a fotoeficiência [15]. Dois novos compostos com grande capacidade de transporte de elétron e buracos foram sintetizados [16] para serem usados como camadas de transporte em LEDs. A incorporação de nanopartículas na camada ativa de um LED é uma maneira de aumentar a luminância dos dispositivos [17].

A injeção de cargas é o fator dominante na eficiência de um LED orgânico. Melhores eletrodos têm sido procurados para aumentar a eficiência. Ligas de metais [18] [19], ligas de metal com oxido [20] e hetero-junções de polímero com semicondutor [21] têm sido estudadas.

Novas propriedades têm sido relatadas como a eletroluminescência em toda faixa do espectro visível, luz branca, de uma estrutura automontada [22] e a emissão estimulada na região do espectro entre a cor azul e a cor verde [23].

Novos estudos e técnicas estão sendo desenvolvidos como o estudo da recombinação elétron buraco com dependência com a temperatura [24]. Ainda nesta área de estudos estão os de efeito da foto-oxidação em polímeros conjugados [25] e o estudo da estabilidade de operação de LEDs de polímeros [26] mostrando um avanço no tempo

operação sem degradação. Novas técnicas têm permitido determinações importantes como a região de emissão de um LED polimérico [27] e os estudos de eletroluminescência através de microscopia de tunelamento [28].

1d O Poli(p-fenilenovinileno) ou PPV

O poli(p-fenilenovinileno), ou como será referenciado neste trabalho PPV, foi o primeiro polímero a ter a característica eletroluminescente descoberta [2] como já foi citado. É um dos polímeros, junto com seus derivados, mais utilizados em LEDs [6, 29]. O PPV possui um espectro de emissão centrado em torno do comprimento de onda de 550nm (amarelo) [2]. Logo os LEDs confeccionados com ele emitem nesta cor. O PPV tem a característica que, quando sintetizado em sua forma final é intratável, isto é, não é solúvel em nenhum solvente orgânico ou inorgânico e não é fusível isto é, não funde só decompõe-se quando aquecido. Portanto não se pode sintetizar PPV para depois depositá-lo em um dispositivo. Por isto o PPV é normalmente obtido de um polímero chamado precursor, o qual mediante tratamento térmico se transforma em PPV [2]. O precursor é solúvel e pode então ser depositado em uma superfície que virá a ser um dispositivo. O diagrama na figura 1.5 mostra a sequência de conversão do precursor em PPV.

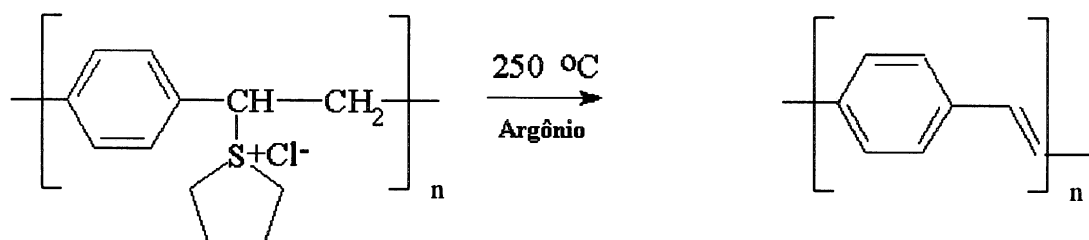


Figura 1.5 - Diagrama da conversão do precursor em PPV. No lado esquerdo está o precursor e no lado direito está o PPV [2].

Esta etapa de conversão apresenta alguns problemas. Existe a possibilidade da conversão não ser completa e resíduos provenientes do precursor, cloreto e compostos de enxofre, permanecerem no filme, provocando defeitos e falha no funcionamento dos

dispositivos. Alguns materiais que seriam interessantes para uso em LEDs não agüentariam a temperatura de conversão do PPV, restringindo a sua aplicação.

1e O Poli(4,7-benzotiofenovinileno) ou PBTv.

Levando em conta as dificuldades impostas pela intratabilidade do PPV e a sua necessidade de ser convertido “in situ”, procurou-se novos materiais que pudessem substituí-lo [30, 31]. O poli(4,7-benzotiofenovinileno) surgiu como um polímero sintetizado para estudar o efeito de inclusão de substituintes diretamente no anel fenilênico [32].

O PBTv utilizado neste trabalho é sintetizado por via eletroquímica [33] e tem como característica importante a solubilidade, ainda que parcial, em solventes como clorofórmio, acetona, e metanol. Este polímero não precisa de etapa de conversão e os solventes citados acima são de evaporação muito rápida à temperatura ambiente. Isto acelera o processo de fabricação de dispositivos além de evitar os problemas citados no item anterior. Sabe-se que este polímero têm características eletroluminescentes impróprias para uso em LEDs [32] porém, como será evidenciado no capítulo “Discussão Final”, este polímero pode ser utilizado como camada de transporte de portadores de carga. O esquema estrutural simplificado do PBTv está na figura 1.6.

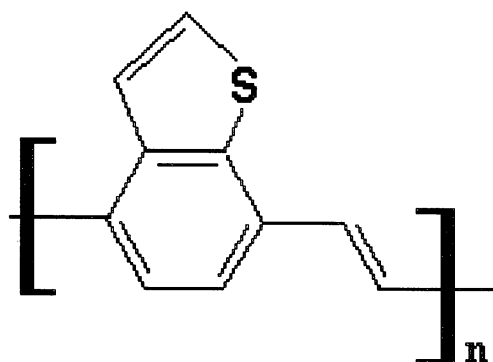


Figura 1.6 - Esquema estrutural simplificado do PBTv.

1f Mecanismos de injeção de carga em interfaces metal-polímero.

Como já foi dito, antes para que um LED acenda é necessário injetar cargas do metal para dentro do polímero. Neste trabalho considera-se o modelo de banda rígida

que têm sido utilizado em trabalhos anteriores [34]. Este modelo considera que não existem estados superficiais ou estados localizados e já obteve confirmação experimental deste fato [35]. Um esquema simplificado da estrutura de bandas antes da conexão com os metais e para uma situação de injeção de cargas pode ser vista na figura 1.7.

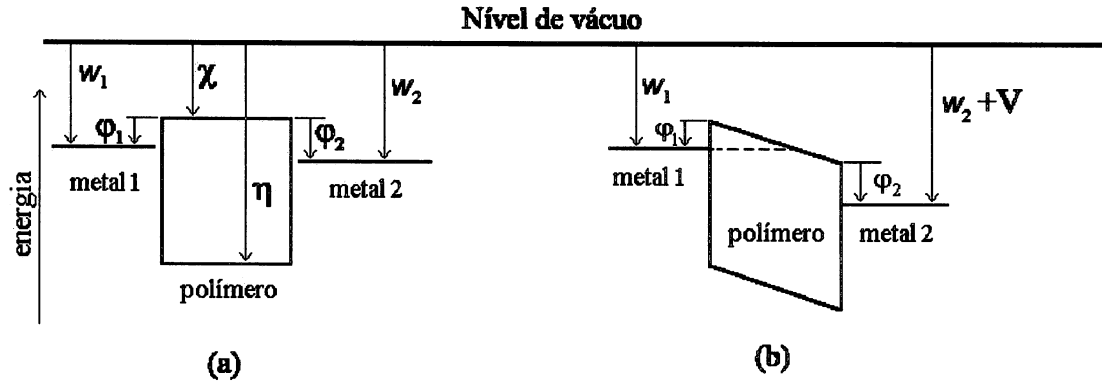


Figura 1.7 - (a) Esquema simplificado de bandas antes de se realizar o contato entre os metais e o polímero, onde w_i é a função trabalho do metal i , χ é a eletroafinidade do polímero, η é o potencial de ionização do polímero e ϕ_i é a altura de barreira para injeção de cargas do metal i para o polímero. (b) Esquema simplificado de bandas para uma situação em que ocorre injeção de portadores, isto é existe uma diferença de potencial V entre um eletrodo e outro. A linha tracejada indica onde ocorre a injeção

A figura 1.7(a) mostra em que posição relativa de energia se encontram a afinidade eletrônica χ , o potencial de ionização η , as funções trabalho w_1 e w_2 de cada metal e as alturas de barreira ϕ_1 e ϕ_2 respectivas. A figura 1.7(b) mostra o que ocorre no momento da injeção de cargas, isto é, quando se aplica um potencial V entre os eletrodos.

Neste trabalho, para o primeiro método, utilizamos a hipótese de que a injeção se dá por de tunelamento através de uma barreira triangular [36], diretamente do potencial químico do metal para o nível LUMO. Este modelo se baseia na expressão de tunelamento por barreira triangular proposta por Fowler e Nordheim em 1928 [37] que fornece a dependência da corrente com a tensão pela fórmula:

$$I \propto \left(\frac{V^2}{d^2} \right) \exp\left(\frac{-Kd}{V} \right), \quad (1)$$

onde I é a corrente, V a tensão aplicada ao dispositivo, d é a espessura da camada ativa e K é uma constante que depende da forma da barreira que neste caso é dada por:

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{\frac{3}{2}}}{3qh}, \quad (2)$$

onde φ é a altura da barreira, m^* é a massa efetiva do portador de carga, q é a carga do portador e h é a constante de Planck. É importante notar que estamos considerando que o campo elétrico em um dispositivo é idêntico ao de um capacitor de placas paralelas e ainda desconsiderando qualquer efeito de carga espacial. Por isso podemos considerar $F=V/d$ onde F é a intensidade do campo elétrico.

Calculando o logaritmo de ambos os lados da equação (1) e realizando a derivada deste logaritmo em relação ao inverso da tensão obtêm-se uma constante α_i , isto é:

$$\alpha_i = \frac{d\left[\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{V}\right)} = -A\varphi_i^{\frac{3}{2}}d \quad (3)$$

onde α_i é a constante proporcional à altura de barreira e A é dado por

$$A = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3qh}. \quad (4)$$

Se for feito então um gráfico de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ com os dados obtidos de uma amostra que seja governada por este mecanismo deve-se obter uma reta. A inclinação desta reta será proporcional à derivada da curva e conseqüentemente à altura de barreira.

Porém, o cálculo do valor da altura de barreira ainda depende de outros valores desconhecidos. Não se sabe ao certo ainda o valor da massa efetiva dos portadores de carga m^* . Para a maioria das amostras não é possível determinar sua espessura d . Pode-se contornar este problema utilizando-se dois metais diferentes para eliminar valores não conhecidos, m^* e d , e calcular o valor da eletroafinidade χ . Isto é feito dividindo-se a constante α_i encontrada para uma determinada polarização do dispositivo pela constante α_i obtida na polarização contrária ou seja [36]:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)^{\frac{3}{2}} = \xi. \quad (5)$$

Como está sendo considerado o modelo de banda rígida, pode-se calcular a altura de barreira pela expressão:

$$\varphi = |w| - |\chi|. \quad (6)$$

Utilizando esta expressão combinada com a equação (5) obtém-se:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{|w_1| - |\chi|}{|w_2| - |\chi|} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (7)$$

Assim consegue-se calcular o valor de χ através da expressão:

$$|\chi| = w_1 + \left(\frac{\xi^{\frac{2}{3}}}{1 - \xi^{\frac{2}{3}}} \right) (w_1 - w_2) \quad (8)$$

Voltando a expressão da altura de barreira, eq. (6), consegue-se calculá-la também. Este método será referenciado neste trabalho como método 1.

No entanto a tendência completa à uma reta só é possível à baixa temperatura, próximo de 0 K, o que resulta em um desvio que aparece normalmente nos gráficos de amostras reais. Para o método 1 utiliza-se então a região do gráfico de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ correspondente ao regime de altos campos onde o tunelamento predomina e a tendência a uma reta é acentuada.

Para explicar o efeito do desvio em relação a uma reta e permitir calcular com mais precisão a altura de barreira foi desenvolvido um novo método [38] em que se trata a dependência com a temperatura. A dependência da densidade de corrente com a tensão aplicada e com a temperatura fica:

$$j(T) = \frac{q^2 \pi^2 k_b T}{h^2} \left(\frac{2m^*}{\varphi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V}{d} \exp \left[-\frac{4(2m^*)^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{3}{2}} d}{3Vq\hbar} \right] \frac{1}{\sin(\beta \cdot \pi \cdot k_b T)}, \quad (9)$$

onde q , m^* , V , d , φ , h são os mesmos já definidos anteriormente, k_b é a constante de Boltzmann e β é uma constante dada por:

$$\beta = \frac{2(2m^*)^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} d}{3Vq\hbar}. \quad (10)$$

Novamente calculando o logaritmo, obtém-se uma nova relação entre o $\ln(I/V^2)$ e I/V dada por:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \frac{P_1}{V} + \ln\left(\frac{P_2}{V}\right) - \ln\left[\sin\left(\frac{P_3}{V}\right)\right], \quad (11)$$

onde P_1 , P_2 e P_3 são parâmetros constantes a uma dada temperatura que serão ajustados numericamente aos dados experimentais. Para um mesmo gráfico que foi utilizado para o modelo anterior, pode-se agora fazer um ajuste, levando em conta que:

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi \cdot k_b T \left(\frac{P_1}{P_3} \right), \quad (12)$$

Assim, através dos valores de P_1 e P_3 do melhor ajuste possível, em que a curva calculada fica mais próxima possível dos dados experimentais, pode-se calcular a altura de barreira. Da mesma maneira que no cálculo anterior, usando o modelo de banda rígida, pode-se calcular χ pela expressão :

$$|\chi| = \|w\| - \|\varphi\|. \quad (13)$$

Este método será referenciado como método 2. Este modelo consegue tratar a curvatura que aparece normalmente nos gráficos, que serão apresentados no capítulo Resultados e Discussão

1g Microscopia eletrônica de transmissão

O limite de resolução da microscopia ótica, definido principalmente pelo menor comprimento de onda utilizável, é de 500nm a 200nm, se for utilizada luz ultravioleta [39]. Quando se está interessado em observar detalhes menores que 200nm precisa-se utilizar a microscopia eletrônica, microscopia de raios X, microscopia de tunelamento, etc.. Neste trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL 1200EX). O microscópio eletrônico de transmissão funciona de maneira bem semelhante ao microscópio ótico de transmissão, podendo-se fazer várias analogias entre estes microscópios [39, 40].

O microscópio eletrônico de transmissão, por simplicidade ME, usa lentes eletromagnéticas no lugar das lentes óticas e usa um feixe de elétrons no lugar do feixe de luz. Na microscopia por transmissão o feixe de elétrons deve atravessar a amostra que está sendo observada. Isto resulta na exigência de amostras muito finas. A área observada da amostra também é muito pequena. Uma amostra normalmente é fixada em uma circunferência reticulada, chamada de grade de observação, que possui um diâmetro de 3mm. Isto demanda uma preparação de amostras muito complexa e delicada.

Em Microscopia eletrônica de transmissão, ou TEM, o contraste na imagem é produzido basicamente de duas maneiras: Por difração do feixe ou por absorção do feixe.

No contraste por difração é necessário que haja regiões cristalinas que provocarão a difração do feixe. Todos os elétrons difratados são bloqueados e se faz a imagem somente com os elétrons transmitidos. Assim as regiões mais escuras são provenientes de regiões com uma cristalinidade maior e regiões mais claras provêm de regiões com pouca cristalinidade ou regiões amorfas.

No contraste por absorção podem haver dois tipos de absorção: Por espessura ou por diferença de número atômico. Regiões mais espessas vão obviamente absorver mais elétrons que produzirão uma imagem mais escura. Átomos mais pesados vão espalhar mais elétrons do que átomos leves. Regiões compostas de átomos mais pesados produzirão uma imagem mais escura do que regiões compostas de átomos mais leves.

Normalmente o que ocorre em um microscópio é a adição dos três efeitos. Podemos identificar que tipo de contraste está sendo observado através do conhecimento prévio do que está sendo observado. Os polímeros têm uma composição química bastante parecida, em termos de número atômico. Conclui-se então que qualquer contraste entre polímeros é devido a diferença de espessura. Utilizam-se também metais que organizam-se de maneira poli-cristalina. A espessura dos filmes é pequena e a largura das fatias também, como será explicado adiante, e ainda os grãos de cristais são muito pequenos por isso o contraste por difração é normalmente pequeno. Em amostras que utilizam metais diferentes; por exemplo alumínio e estanho, haverá contraste por diferença de número atômico. Nas amostras utilizadas neste trabalho a espessura geral é constante reduzindo o efeito de contraste por espessura.

Existe um problema a mais em usar TEM em polímeros. O feixe de elétrons normalmente danifica a amostra que está sendo observada. Isto implica em limitações na

energia que pode ser fornecida ao feixe de elétrons e na concentração do mesmo durante a observação [39]. A limitação em energia limita a resolução máxima possível e a limitação na concentração do feixe influi diretamente na qualidade da imagem que poderá ser fotografada. A concentração do feixe atua como se fosse o brilho ou intensidade do feixe de luz no microscópio ótico.

Mesmo com todas estas dificuldades a técnica TEM é a única indicada para este trabalho. Como será explicado no capítulo Procedimentos Experimentais, foi necessário desenvolver uma preparação especial de amostras e a seguir serão discutidos alguns tópicos relativos a esta preparação.

1h Microscopia eletrônica de transmissão em cortes transversais.

Para este trabalho a técnica TEM mais indicada é a de seção transversal. O objetivo é conhecer a morfologia da interface entre um metal e um polímero de um dispositivo funcional. Para isto é necessário fazer um corte transversal na amostra. O corte deixa a interface à mostra. Como já foi dito são necessárias amostras muito finas, isto implica em que estes cortes sejam então fatias de espessura fina (no caso deste trabalho ~300nm). Para obter estes cortes utiliza-se a técnica de ultramicrotomia.

1i Ultramicrotomia

A ultramicrotomia é uma técnica que foi desenvolvida por biólogos e que atualmente têm sido utilizada em polímeros. O ultramicrotomo é um aparelho que permite cortar fatias muito finas de uma amostra. Este aparelho possui uma lâmina, que pode ser de vidro ou de diamante, que é movimentada ciclicamente e vai executando os cortes na amostra colocada no aparelho. A própria lâmina possui uma cavidade preenchida com água na qual os cortes flutuam. Os cortes então são “pescados” nesta cavidade e depositados sobre a grade de observação. A amostra que será cortada necessita de uma preparação especial.

1j Emblocamento com resina

Para conseguir amostras que possam ser cortadas no ultramicrotomo é necessário ter amostras sólidas em uma geometria específica. Isto é conseguido fazendo-se o emblocamento com resina. Esta técnica consiste em imergir a amostra dentro de uma resina que será solidificada. A resina ainda líquida, com amostra dentro, é colocada em um molde que fornece o bloco. Este bloco depois de solidificado, como será explicado no capítulo Procedimentos Experimentais, será inicialmente cortado com uma navalha comum até que se obtenha a geometria necessária. A extremidade que será seccionada precisa ter a forma aproximada de uma pirâmide com o topo cortado. As fatias serão obtidas deste topo. Uma fotografia ampliada da extremidade de um bloco pronta para ser cortada está na figura 1.8.

A preparação de amostras e o corte também podem danificar a amostra estes efeitos serão detalhadamente explicados no apêndice A.

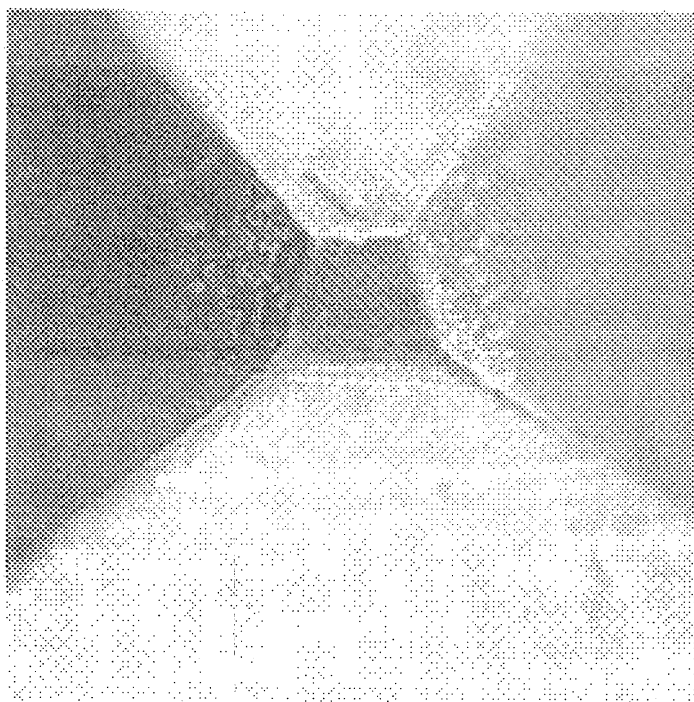


Figura 1.8 - Extremidade de um bloco pronta para ser seccionada [39].

2 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo descreve-se como é feita a preparação de amostras para medida elétrica e corte para TEM, qual a preparação do material utilizado, como são feitas as medidas e como é feita a investigação por TEM.

A sequência resumida de passos para preparação, medida e investigação de amostras é a seguinte:

- Preparam-se os materiais a serem utilizados (polímeros, resinas, etc.).
- Prepara-se a amostra para medida de transporte de carga.
 - Em um substrato de teflon deposita-se a primeira camada de metal.
 - Deposita-se o filme polimérico.
 - Deposita-se então a segunda camada de metal e colam-se os contatos.
- Executa-se a medida de transporte de carga.
- Prepara-se a amostra para corte para investigação por TEM.
 - Corta-se a amostra em pedaços.
 - Faz-se a primeira emblocagem.
 - Faz-se a segunda emblocagem.
 - Leva-se a amostra para ser cortada no CME.
- Executa-se a investigação por TEM.

Estes passos são descritos detalhadamente a seguir.

2a Preparação dos materiais utilizados.

Os polímeros utilizados no trabalho têm diferentes origens.

O precursor do PPV é sintetizado no IQSC-USP em São Carlos pelo grupo Prof. Francisco C. Nart. Este precursor é posteriormente convertido em PPV em um forno com temperatura estabilizada em 250°C ($\Delta T = \pm 3^\circ\text{C}$) por 2h em atmosfera de Argônio, para se obter filmes com a forma desejada.

O PBTv é sintetizado eletroquimicamente no Instituto de Química da USP pelo grupo do Prof. Jonas Gruber. O polímero é enviado em forma de pó, sendo necessário solubilizá-lo. O pó de polímero é fornecido de duas maneiras, já previamente filtrado e

sem filtragem. Quando o pó já vem filtrado é só dissolvê-lo em clorofórmio; quando vem sem filtragem é necessário filtrá-lo depois de solubilizado para reter a parte não solúvel.

Utiliza-se a resina SPURR da Poly-Sciences fornecida em um kit. A resina é preparada no CME e depois armazenada em baixa temperatura ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) segundo instruções do próprio fabricante.

2b Deposição de filmes metálicos.

Como já foi citado é necessário depositar filmes metálicos para a confecção de amostras. Segue-se uma explicação do método utilizado neste trabalho.

Para depositar as camadas de metal necessárias utiliza-se a técnica de evaporação em câmara de vácuo. Coloca-se a amostra em uma câmara onde é feito vácuo. Em um cadinho resistivo previamente instalado na câmara coloca-se o metal a ser depositado. Quando a pressão interna da câmara chega a um nível suficientemente baixo para permitir a evaporação do metal, faz-se passar uma corrente pelo cadinho provocando seu aquecimento até a incandescência. O metal que está no cadinho funde e depois evapora se espalhando para todas as direções na câmara, inclusive sobre a amostra.

Utiliza-se uma evaporadora Siemens para fazer as deposições em uma pressão da ordem de 10^{-5} Torr. Os cadinhos resistivos utilizados são de Tungstênio. Emprega-se um cadinho para cada tipo de metal, para evitar a contaminação entre metais.

2c Deposição de filmes poliméricos.

Uma das maneiras de depositar polímeros em fase líquida é por “casting”. A técnica consiste em pingar uma solução do polímero sobre o substrato de modo que toda a área de interesse seja molhada pela solução, deixando-se evaporar o solvente, sem no entanto movimentar a amostra. Neste trabalho é utilizada somente esta técnica. Foi tentada a técnica de “Spin Coating” sem sucesso. A técnica de “Spin Coating” é semelhante à de “Casting” porém nesta técnica a amostra é rotacionada em velocidades altas ou baixas.

O sucesso da deposição por esta técnica depende do espalhamento uniforme da solução sobre a superfície. Por motivos a serem explicados adiante é utilizado teflon como substrato. O teflon tem a característica de que soluções líquidas não molham

perfeitamente sua superfície. Isto provoca aglutinações de solução. No caso destas amostras a solução fica aglutinada sobre o metal previamente depositado. Isto normalmente resulta em um contato direto indesejável entre os metais que posteriormente comporão a amostra. Para contornar este problema, na fronteira do filme metálico com o teflon, são feitas incisões no teflon. Estas incisões são rasas ($< 0,5\text{mm}$ de profundidade) e curtas (3 a 4 mm de comprimento). Por capilaridade a solução adere às incisões formando uma camada de filme polimérico sobre o teflon. Um desenho esquemático do posicionamento e formato das incisões está na figura 2.1.

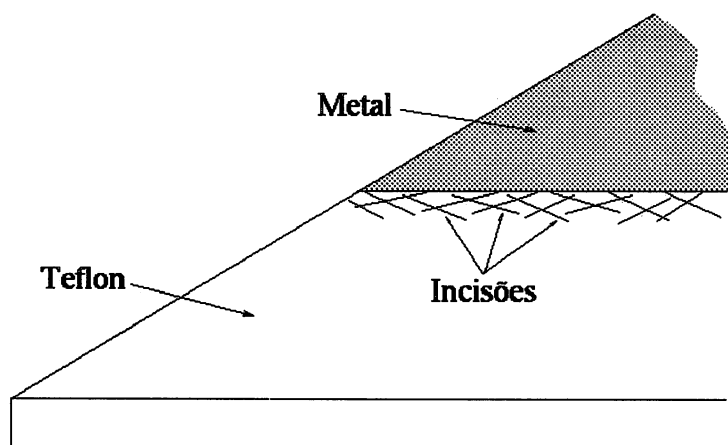


Figura 2.1 – Desenho da localização e formato das incisões no substrato de teflon.

2d Preparação de amostras para medida de transporte de carga.

Para que seja viável levar ao microscópio eletrônico (ME) a mesma amostra em que se fez medidas de transporte de cargas, foi necessário desenvolver um método especial de preparação de amostras.

Primeiro houve a necessidade de se escolher um substrato adequado. As lamínulas de vidro utilizadas em trabalhos anteriores [5, 34] não serviam para amostras de corte porque elas estilhaçam no ultramicrotomo. O substrato escolhido deve suportar a temperatura de conversão do PPV, 250°C , e deve ter dureza próxima do filme polimérico que é depositado. A primeira tentativa foi com o poliestireno teraftalato que não suportou a temperatura de conversão do PPV. Foi utilizado o teflon por satisfazer a primeira exigência e por eliminar a segunda exigência, como será explicado mais adiante.

Descreve-se a seguir os passos para a preparação de amostras com PPV e em

seguida os passos que devem ser incluídos ou substituídos para preparar as amostras com outros polímeros.

As peças de teflon que servem de substrato têm área de aproximadamente $18 \times 18 \text{ mm}^2$ e 3mm de espessura. Os substratos são polidos para diminuir a rugosidade de sua superfície. Isto é feito para que o filme fique o mais regular possível. Depois de polidas, as peças recebem a primeira camada de metal através de evaporação, como já foi explicado. Nesta primeira deposição aproximadamente a metade da amostra fica escondida pelo porta amostra para que o primeiro metal cubra apenas uma parte do substrato. Isto é feito para evitar a existência da estrutura metal-polímero-metal na região dos contatos elétricos por motivos explicados mais adiante. Protege-se com fita teflon uma parte da amostra onde se deseja manter o metal puro para ser feito o contato elétrico. Sobre a parte não protegida é depositado o precursor do PPV por “casting”, como já foi explicado anteriormente. A amostra é então levada ao forno para ser feita a conversão do precursor em PPV durante 2h em atmosfera de argônio a 250°C . Na sequência é depositada a segunda camada de metal sob as mesmas condições, porém usando-se uma máscara para depositar o metal somente sobre uma parte do polímero. Desta maneira para cada amostra obtêm-se quatro contatos independentes, conforme pode ser visto na figura 2.2. Finalmente cola-se, com cola carbono, os fios para a medida.

A existência de uma estrutura metal-polímero-metal na região onde são colados os fios poderia resultar em um curto, provocado pelo rompimento do filme polimérico pelos fios muito mais grossos que o filme. Por isto é tomado o cuidado de deixar uma parte do substrato protegida na deposição da primeira camada de metal.

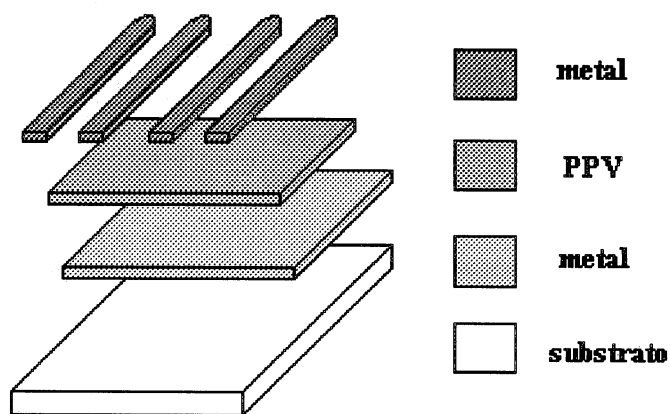


Figura 2.2 - Vista explodida de uma amostra típica.

Foram feitas amostras com as seguintes combinações de metais e polímeros:

Alumínio-PPV-Alumínio, Ouro-PPV-Ouro, Alumínio-PBTV-Estanho.

As amostras de PBTV seguem a mesma preparação eliminando-se porém a etapa de conversão.

2e Medidas de transporte de carga.

As medidas elétricas realizadas são basicamente do tipo corrente por tensão, em que se aplica uma rampa de tensão sobre a amostra e mede-se o comportamento da corrente. Isto permite verificar imediatamente o tipo de dispositivo que está sendo medido pelo formato da curva obtida.

O circuito utilizado é composto de uma fonte programável de tensão, um resistor de valor conhecido, um multímetro e finalmente a amostra, como pode ser visto na figura 2.3. O resistor é colocado em série com a amostra sendo a fonte então conectada ao circuito. O multímetro mede a tensão sobre o resistor, sendo ligado em paralelo com este. Desta maneira sabemos o valor de operação da fonte e obtêm-se a corrente, através do cálculo da tensão lida pelo multímetro dividida pela resistência conhecida sobre a qual esta sendo feita a medida. Fazendo a medida desta maneira evita-se o problema da introdução de “artefatos” devidos à mudança de escala no multímetro. A impedância de entrada do multímetro é normalmente $>1G\Omega$. Apenas em medidas com tensão maior que 100 V é que o multímetro reduz sua impedância para $10M\Omega$ que é pelo menos dez vezes maior que a maior resistência utilizada no circuito. A fonte e o multímetro possuem interface GPBIB que permite a um microcomputador controlar a fonte e coletar os dados do multímetro. Os dados gravados pelo microcomputador são posteriormente tratados em um programa de análise de dados que permite a confecção dos gráficos mostrados neste trabalho.

A rampa de tensão aplicada sobre o circuito é na verdade uma seqüência de degraus. A diferença entre degraus é sempre mantida pequena em relação a tensão máxima aplicada e a mudança de um degrau para outro demora aproximadamente 1s. A medida é feita entre o meio e o final deste intervalo. Isto é feito para que o circuito se comporte de maneira estacionária isto é sem transientes. Em 0,5s todas as acomodações necessárias devidas à mudança de tensão aplicada já ocorreram. Pode-se então considerar o estado do circuito como estacionário. Um exemplo da forma do sinal fornecido pela fonte no formato amplitude por tempo também está na figura 2.3.

considerar o estado do circuito como estacionário. Um exemplo da forma do sinal fornecido pela fonte no formato amplitude por tempo também está na figura 2.3.

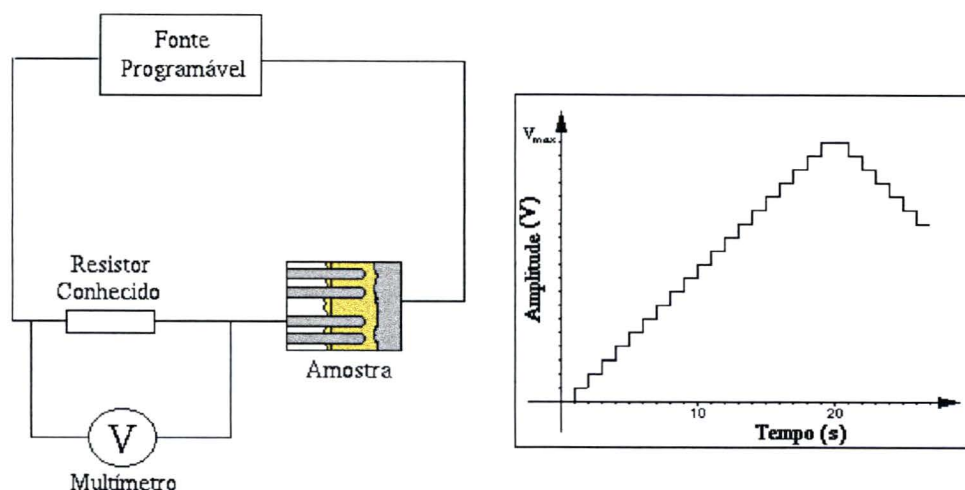


Figura 2.3 - Esquema do circuito de medida e exemplo do sinal fornecido pela fonte.

2f Emblocamento com resina.

Em microscopia eletrônica uma técnica muito usada para trabalhar com materiais orgânicos é a de emblocamento. Isto consiste em embeber a amostra de material orgânico em uma resina e depois cortá-la em fatias para observá-la ao microscópio. Para isto usa-se um kit de resina, composto de vários elementos, que é preparado segundo a receita fornecida pelo fabricante. Esta resina preparada é líquida e precisa ser transformada para fase sólida. Esta transformação se dá através do processo de polimerização da resina que deve ser feito em uma temperatura específica para cada resina. Chamamos o processo de transformação de fase líquida para sólida de processo de cura. Para a resina utilizada neste trabalho, SPURR, este processo se dá em uma estufa estabilizada a 70°C por um tempo que varia de 48h a 72h. Quanto maior o tempo mais completa a cura da resina. A cura da resina não afeta o PPV e o PBTv que são estáveis à 70°C.

Depois de executadas as medidas elétricas, as amostras são preparadas para o corte. Para isto, inicialmente são recortados os contatos, obtendo-se quatro pedaços de amostra que contém apenas a parte onde havia a estrutura metal-polímero-metal. Estes pedaços são colocados em tubos de ensaio mergulhados em resina pura. As amostras ficam por aproximadamente 24h nesta solução em baixa temperatura ($\sim 0^{\circ}\text{C}$). Isto é necessário para que haja uma adsorção da resina pelo filme.

Depois usa-se um molde onde são colocados os pedaços de amostra embebidos na resina para que se formem blocos de formato adequado. O molde possui 10 cavidades com aproximadamente 30mm de comprimento, 4mm de largura e 3mm de profundidade, como pode ser visto na figura 2.4. O molde vai então para a estufa estabilizada onde fica por aproximadamente 48h para a cura da resina.

Após a cura da resina, os blocos são retirados do molde e cortados, até que se remova o substrato de teflon e sobre apenas o filme aderido à resina. O teflon se degrada quando levado ao microscópio eletrônico por isso é removido. Estes pequenos pedaços de blocos são recolocados no molde para que se forme um novo bloco contendo apenas a resina e o filme. Cada bloco recebe uma indicação para que seja possível identificar qual contato que está sendo preparado.

A resina utilizada na segunda moldagem contém Chumbo em pó misturado, para obter-se contraste entre a resina inicial e a final. Isto indicará, quando visto ao ME, de qual lado fica o substrato removido.

O molde retorna ainda à estufa e permanece lá por 48h ou 72h para a cura completa da resina. O molde é retirado da estufa após a cura e destacam-se os blocos do molde. Cada bloco têm a extremidade do lado mais próximo ao filme, cortada. O corte da ponta do bloco é necessário porque o molde fornece blocos com terminações semicilíndricas e o ultramicrotomo necessita de uma seção reta. Os blocos são levados ao Centro de Microscopia Eletrônica onde são cortados no ultramicrotomo em fatias de espessura de aproximadamente 100 nm cada. Os cortes feitos com o ultramicrotomo são colocados em grades especiais para TEM de 3mm de diâmetro e são estas grades que são levadas ao microscópio.

Quando os cortes são observados no ME não é possível distinguir de maneira direta, nas amostras com o mesmo metal, qual camada estava originalmente sob o polímero e qual camada estava sobre o polímero. Por este motivo foi desenvolvida a técnica de misturar pó de chumbo à resina. O chumbo tem número atômico alto e

proporcionaria um contraste muito bom para elétrons. Mesmo assim, devido a difusão do chumbo para dentro da resina pura durante a cura final, algumas amostras não tinham contraste entre as resinas e não foi possível definir com certeza a posição original do metal na amostra.

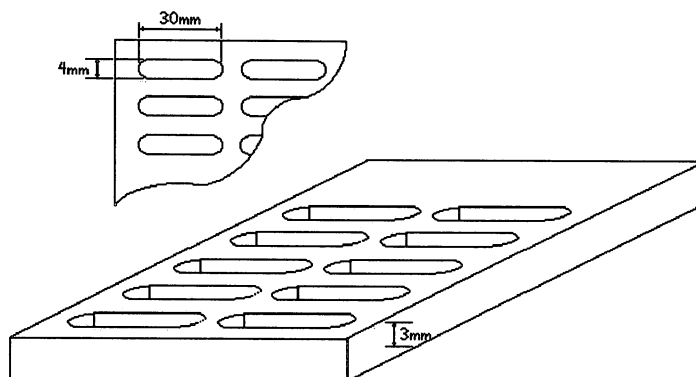


Figura 2.4 - Molde de emblocamento.

Foram tentados outros métodos de preparação de amostra, incluindo diluição da resina em acetona como um passo intermediário, porém como isto não melhorou significativamente os cortes e não se conhecia o efeito da acetona sobre os filmes, preferiu-se utilizar o método descrito acima sem a adição de acetona.

2h Investigação por TEM.

Como já foi dito anteriormente, depois de feitas as medidas segue-se a investigação por TEM. Os cortes prontos são observados ao microscópio e as regiões de interesse são fotografadas em varias ampliações diferentes. A ampliação visa deixar mais claros detalhes que podem não ser notados em uma imagen menos ampliada. Como cada contato sempre está identificado, pode-se correlacionar as características elétricas com a morfologia da interface.

3 Resultados e Discussão.

Neste capítulo expõe-se os resultados através de gráficos, tabelas e fotografias. Para cada resultado são feitos os comentários e conclusões. Os resultados são divididos em:

- Resultados para o PPV.
 - Amostras com alumínio.
 - Medidas elétricas.
 - Investigação por TEM.
 - Amostras com ouro.
 - Medidas elétricas.
 - Investigação por TEM.
- Resultados para o PBTv.
 - Medidas elétricas.
 - Investigação por TEM.

3a Resultados para o PPV.

Para comparação e aumentar a gama de conhecimento sobre o PPV e suas interfaces foram feitas amostras com dois tipos de metal, alumínio e ouro. O alumínio foi escolhido por ser utilizado em LEDs como injetor de elétrons. O ouro foi escolhido por já ter sido utilizado em trabalhos anteriores [41], como injetor de buracos. Assim pode-se comparar os resultados aqui obtidos com outros trabalhos já publicados.

O PPV já teve suas alturas de barreira calculadas em outro trabalho [34]. Naquela ocasião foi utilizado um outro método para este cálculo [34]. Neste trabalho serão mostrados alguns cálculos de altura de barreira com o uso da função de Fowler-Nordheim modificada considerando o efeito da temperatura, para efeito de comparação.

3b Amostras com alumínio - Al/PPV/Al.

Os resultados aqui expostos se baseiam em dez dispositivos que possuíam quatro contatos cada dando então um total de quarenta amostras independentes.

3c Medidas de transporte de carga em amostras Al/PPV/Al.

São construídos dois tipos de gráficos, os de corrente por tensão e os de $\ln(I/V^2) \times I/V$. Os primeiros mostram o comportamento geral do contato: resistivo, em curto ou dispositivo não linear. Os de $\ln(I/V^2) \times I/V$ servem para o ajuste numérico que permite calcular a altura de barreira entre o polímero e o metal. A função utilizada para este ajuste foi descrita no capítulo Introdução equação (11).

Em algumas amostras ocorreram curtos-circuitos entre os metais que a compunham. Estas, por motivos óbvios não têm seus gráficos mostrados aqui. Alguns destes curtos-circuitos ocorreram por problemas na preparação da amostra provocando um contato indesejado entre os metais, visível a olho nu. Outros curtos-circuitos serão esclarecidos pela investigação por TEM.

O comportamento normal de um contato Al/PPV/Al consiste em uma região com correntes de baixo valor seguido de uma região em que a corrente cresce rapidamente. Esta situação pode ser vista na figura 3.1.

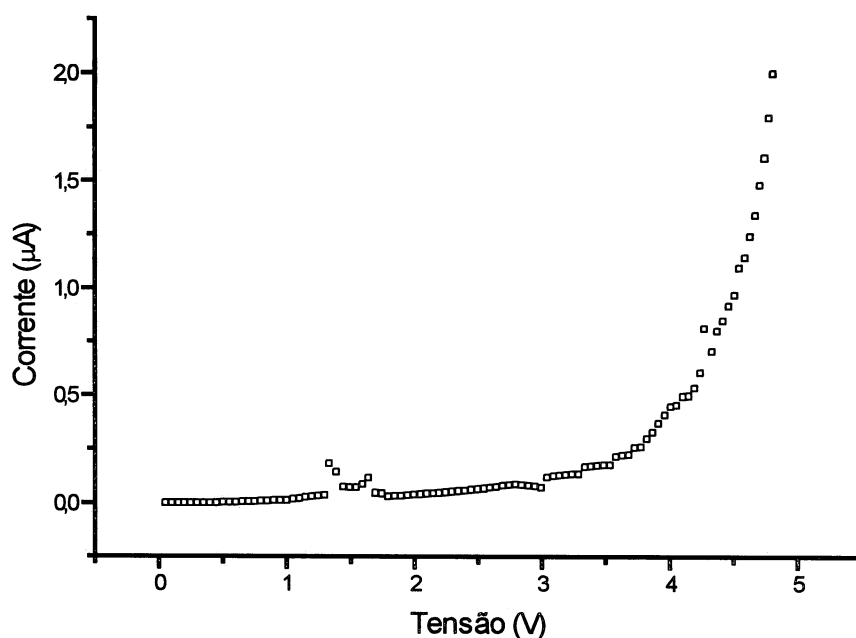


Figura 3.1 - Corrente por tensão típico. Nesta situação a camada de alumínio que está diretamente sobre o substrato está negativamente polarizada e o alumínio que está sobre o PPV está positivamente polarizado.

Fazendo os gráficos de $\ln(I/V^2) \times I/V$ com estes resultados obteve-se uma altura de

Fazendo os gráficos de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ com estes resultados obteve-se uma altura de barreira de 0,49eV para o alumínio, isto implica em um módulo da eletroafinidade de 3,79eV bem próximo do encontrado no trabalho anterior [34]. O gráfico pode ser visto na figura 3.3.

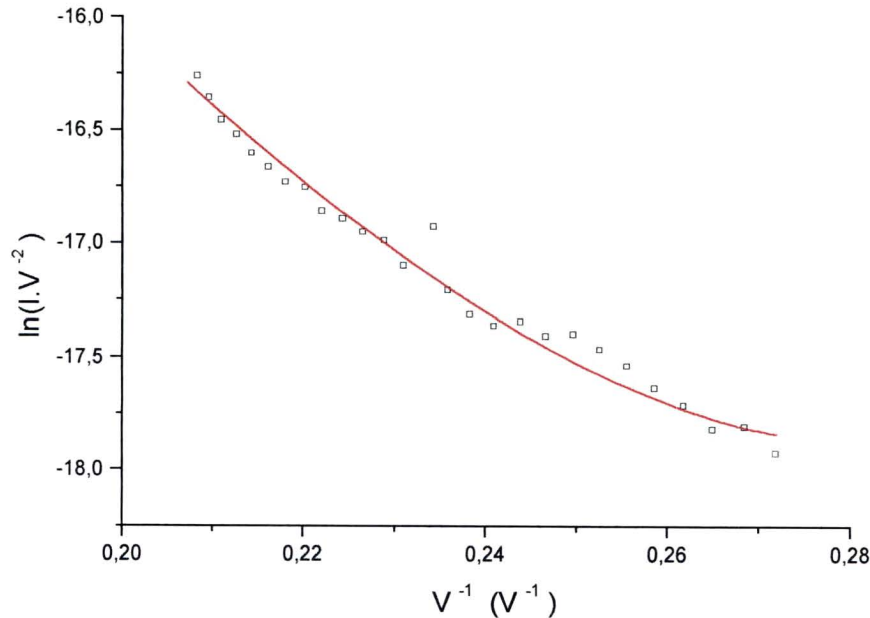


Figura 3.2 - $\ln(I/V^2) \times 1/V$ com o ajuste feito pela função de F-N modificada. Este é um gráfico típico e o ajuste forneceu uma barreira calculada de 0,49eV para o alumínio.

Algumas amostras apresentaram uma anomalia no comportamento. A anomalia consiste na queda do valor da corrente com o aumento da tensão, que pode ser vista no canto superior direito da figura 3.3. Esta queda de corrente é devida ao aumento da resistência na amostra devido a degradação do contato. A degradação pode influir na resistência de duas maneiras: através de alterações na resistividade do contato ou através da redução da área de contato. Estes pontos são desprezados.

Quando se constrói o gráfico de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para este tipo de amostra, ocorre um desvio na forma do gráfico como pode ser visto no figura 3.4. O que se espera é que na parte superior esquerda deste gráfico, exista a tendência a uma reta e o que se vê é uma curvatura com concavidade para cima. O modelo utilizado neste trabalho [38] trata o efeito da temperatura como um desvio que provoca uma curvatura com concavidade para baixo.

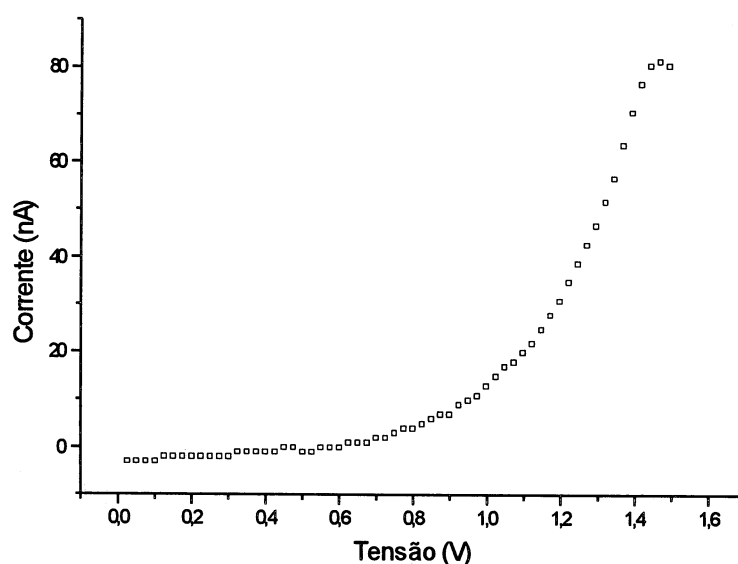


Figura 3.3 - Corrente por tensão com comportamento anômalo.

Um modelo teórico para injeção de cargas que leve em conta o efeito de carga espacial pode descrever uma concavidade para cima como a vista na figura 3.4. Porém no modelo que leva em conta os efeitos de carga espacial os resultados teóricos não conseguem ser ajustados em resultados experimentais.

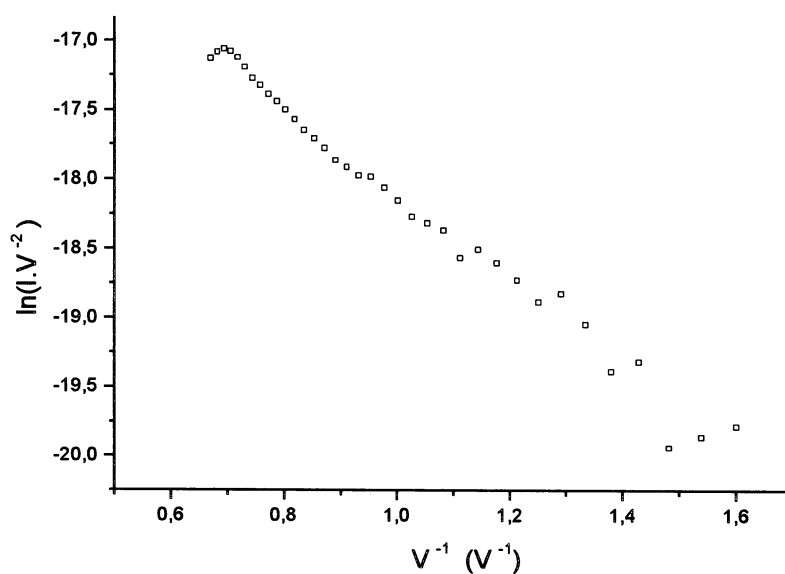


Figura 3.4 - $\ln(I/V^2) \times 1/V$ sem o ajuste numérico obtido com os dados do gráfico anterior.

3d Investigação por microscopia eletrônica em amostras Al/PPV/Al.

Na sequência são mostradas as fotografias obtidas no ME. Para cada contato foram feitos vários cortes que forneciam uma ou duas grades que foram observados no ME. Por problemas de preparação de amostras alguns dos primeiros contatos não puderam ser fotografados. Os problemas na observação e defeitos provocados pela preparação de amostras citados nesta parte são discutidos no apêndice A. A estrutura básica dos filmes nas fotografias é a seguinte: Uma faixa escura indica o filme de alumínio, justaposto a este há uma faixa cinza escuro que é o PPV e finalmente uma outra faixa escura que é o segundo filme de alumínio. Em torno desta estrutura normalmente aparece um tom de cinza claro produzido pela resina de emblocamento.

Uma característica que fica evidente observando as fotografias é que há dois tipos de variação na espessura. Uma variação grande, de até 100% da espessura média, à longa distância (maior que $1\mu\text{m}$), porém ela é lenta e gradual. E uma variação pequena, no máximo 5% da espessura média, a curtas distâncias (100nm), como pode ser visto nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7.

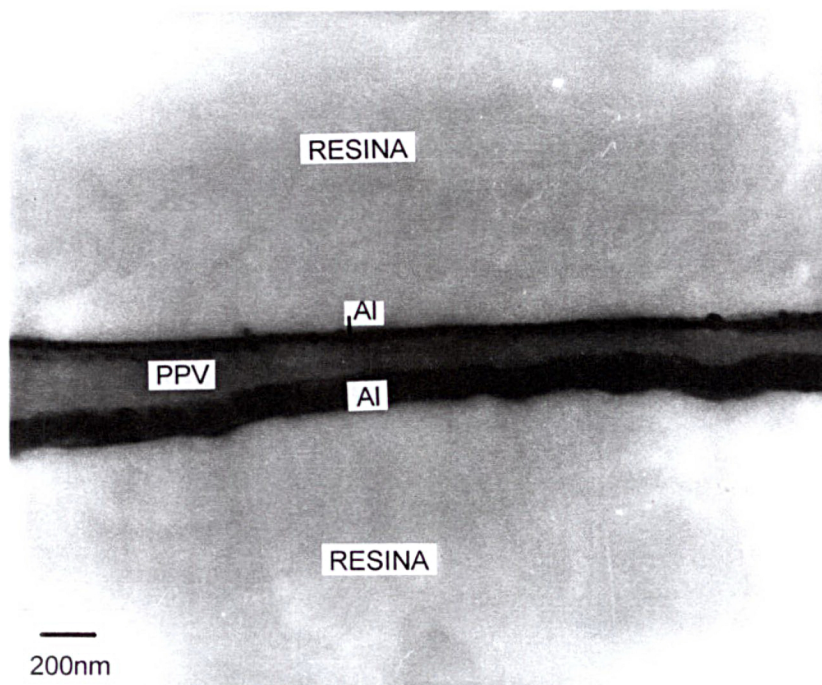


Figura 3.5 - Corte de uma amostra do tipo Al/PPV/Al mostrando uma variação lenta, porém grande na espessura a grande distância.

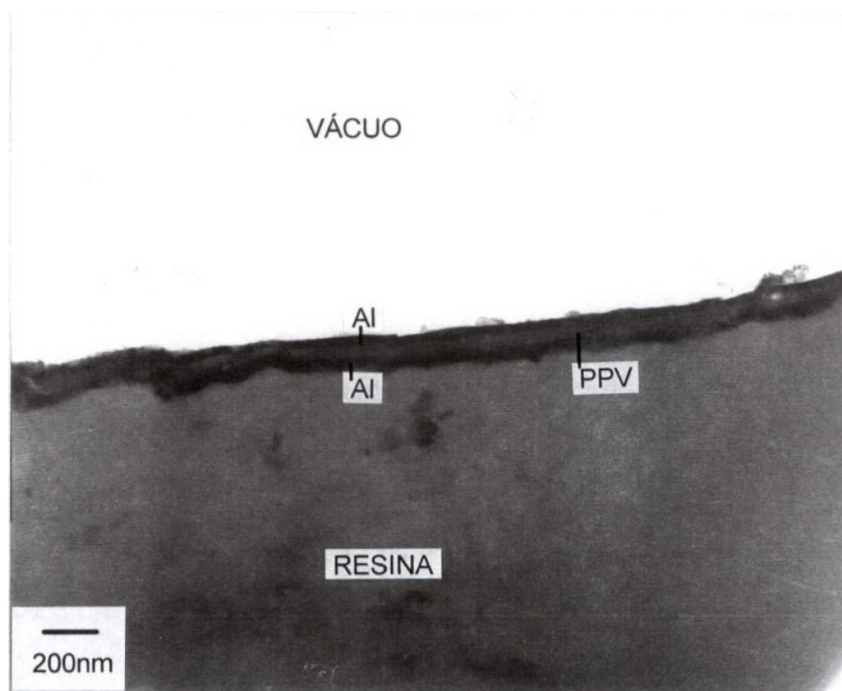


Figura 3.6 - Corte de outra amostra do mesmo tipo anterior também mostrando uma variação de espessura a grande distância.

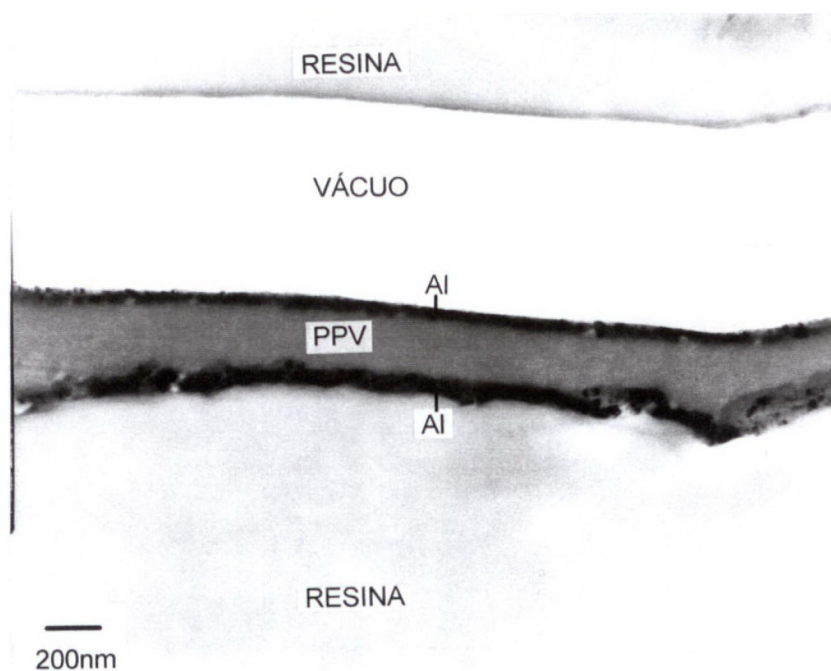


Figura 3.7 - Corte de outra amostra de Al/PPV/Al.

Os filmes têm limites bem definidos, o que sugere uma interdifusão pequena ou até inexistente. Isto pode ser visto nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10. As figuras 3.8 e 3.9 mostram uma grande ampliação na qual não é possível perceber nenhum sinal de interdifusão. A interdifusão pode ser percebida por uma graduação em tons de cinza

entre a faixa escura referente ao alumínio e a faixa cinza escuro do PPV. A figura 3.10 mostra a interface entre o PPV e o alumínio que estava sobre o substrato. Este tipo de fotografia foi feito porque, como pode ser notado nas figuras já citadas, não é possível distinguir qual camada de alumínio estava sobre o substrato. Com uma fotografia de apenas uma das camadas de alumínio pretendia-se identificar nas outras fotografias esta camada. Isto não foi possível devido a semelhança entre as camadas. Nesta mesma figura 3.10 pode-se ver, na região marcada com um círculo, uma possível interdifusão localizada. No resto do filme visível na fotografia isso não ocorre. Através destas fotografias pode-se afirmar que interdifusão generalizada, por toda a extensão da amostra, só é possível se for menor que 1nm, que é 1/20 da barra de calibração da fotografia com maior ampliação.

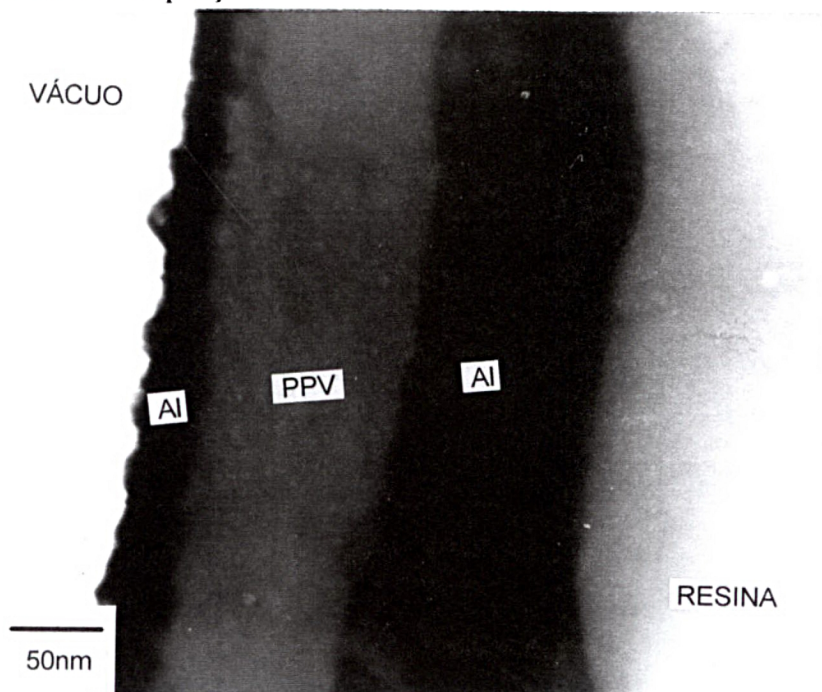


Figura 3.8 - Corte de uma amostra de Al/PPV/Al em uma grande ampliação, mostrando o limite bem definido dos filmes metálicos.

Como já foi citado, ocorreram curtos-circuitos entre os metais em algumas amostras. Em alguns pontos nas amostras em que isto ocorre o filme de PPV é muito fino, até inexistente, permitindo o contato direto entre as camadas de alumínio. Na figura 3.11, no lado esquerdo, pode-se ver um destes pontos. Isto significa que o filme de PPV depositado deve se aglutinar em algumas regiões, deixando outras inteiramente sem filme.

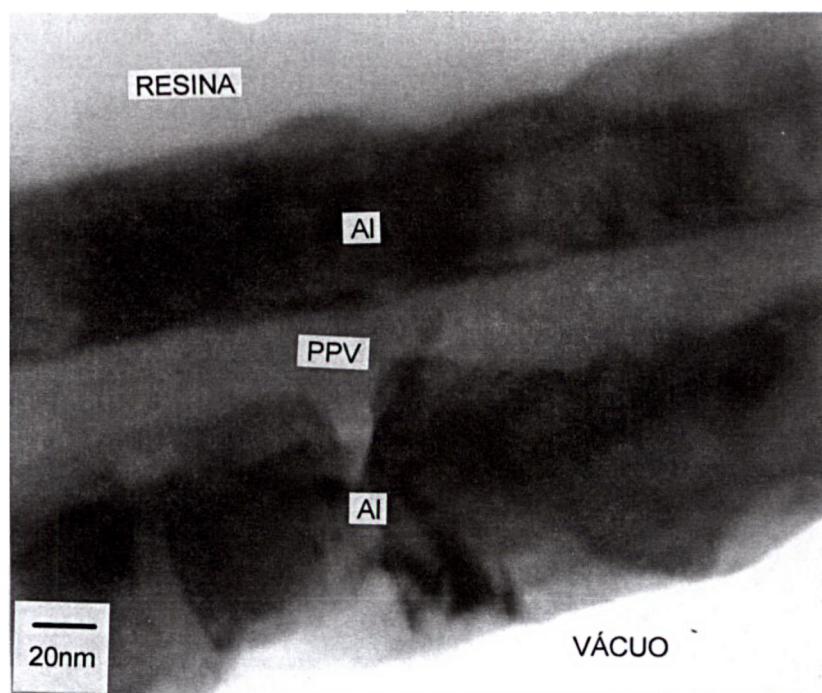


Figura 3.9 - Corte de outra amostra do mesmo tipo em uma ampliação maior que a anterior.

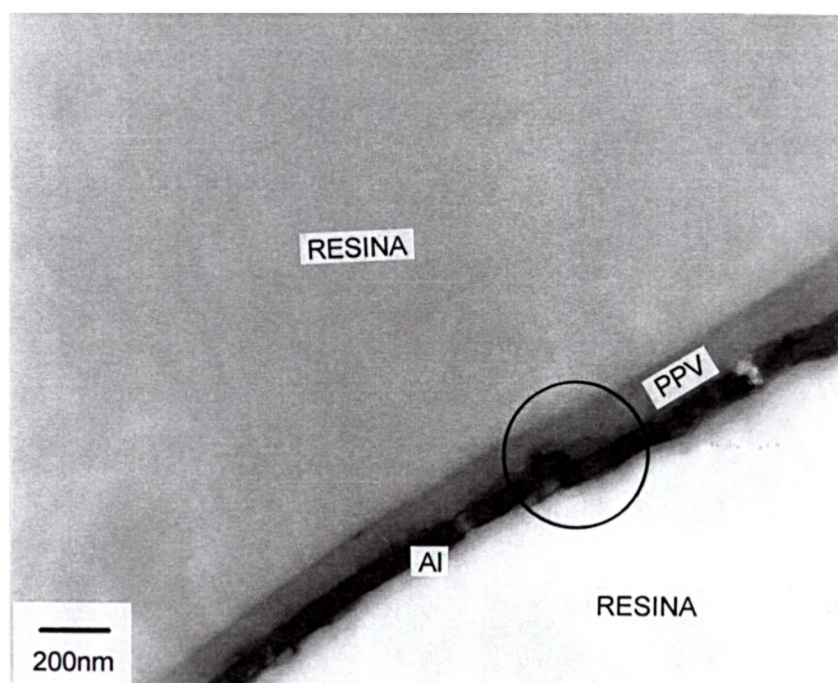


Figura 3.10 - Interface entre o PPV e o alumínio que foi depositado sobre o substrato.

Pelo que se vê em todas as fotografias a aderência entre o alumínio e o PPV é muito boa. Não acontecem descolamentos do filme de alumínio do filme de PPV, nem do filme que estava sobre o substrato, nem do filme que foi depositado sobre o PPV. Pela variação de espessura à longa distância percebe-se que a técnica de “casting” produz

filmes ruins para serem utilizados como dispositivo.

Foi possível estabelecer uma relação entre o comportamento de amostras com curto-circuito e a morfologia de suas interfaces.

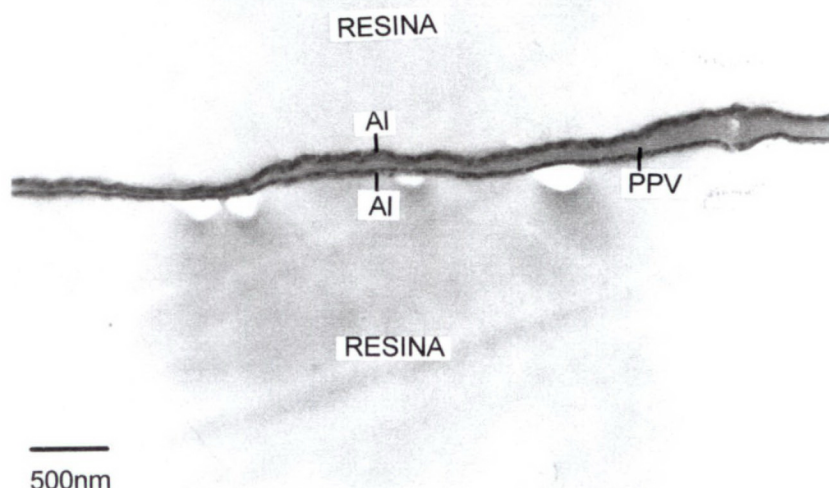


Figura 3.11 - Corte mostrando uma região em que existe contato direto entre as camadas de alumínio.

3e Amostras com ouro - Au/PPV/Au.

Foram feitas também dez amostras com quatro contatos, porém em todas as amostras ocorreram curtos-circuitos entre os metais. As medidas elétricas de amostras com curto circuito são imediatamente descartadas por não fornecerem nenhuma outra informação além da existência do curto-circuito entre os metais. Por este motivo não há resultados de medidas de transporte de carga para o ouro. Ainda assim, todas as amostras foram preparadas e investigadas com TEM.

3f Investigação por microscopia eletrônica em amostras Au/PPV/Au.

As amostras com ouro têm a mesma estrutura das amostras de alumínio, isto é, uma faixa escura da primeira camada de ouro, uma faixa cinza da camada de PPV e uma outra faixa escura da segunda camada de ouro. Nestas amostras também há problemas de identificação de qual camada de ouro estava originalmente sobre o substrato.

Novamente, para cada contato foram feitos uma sequência de cortes que preencheram uma ou duas grades. Cada grade possuía vários cortes.

A figura 3.12 mostra diversos pontos escuros espalhados dentro do filme de PPV. Estes pontos podem ser cristalizações do PPV, impurezas ou precipitações de ouro que foi difundido para dentro do polímero. As cristalizações de polímeros se dão normalmente em uma estrutura lamelar que possui tamanhos da ordem de alguns micrometros [39], logo os pequenos pontos, da ordem de 1nm, não podem ser cristalizações. O PPV é cuidadosamente preparado assim como em sua deposição e conversão são tomados todos os cuidados para eliminar contaminações por impurezas. Devido a inexistência destes pontos nos filmes de PPV das amostras com alumínio e aos motivos já citados, descarta-se as duas primeiras hipóteses. Assume-se então que os pontos escuros presentes nestas fotografias são precipitações de ouro que foi difundido para dentro do PPV.

O mais provável é que o ouro tenha se difundido para dentro do PPV durante a conversão do precursor em PPV. Após a conversão a amostra retorna à temperatura ambiente e neste momento os precipitados se formaram. Para que sejam formados precipitados de ouro dentro do PPV é necessário que o mesmo tenha se difundido em quantidade suficiente para superar o limite de saturação à temperatura ambiente, isto é, foi difundido bastante ouro para dentro do PPV. Este ouro difundido pode fornecer um caminho para a passagem de corrente elétrica com uma resistência muito pequena, produzindo então um curto circuito.

Uma outra explicação para os curtos-circuitos nas amostras vêm de pontos com espessura muito pequena, como pode ser visto nas figuras 3.13 e 3.14. Na figura 3.13 há um ponto, no lado esquerdo inferior, em que o filme têm menos de 10nm de espessura. Pode-se ver que há pontos em que há contato entre os metais. Na figura 3.14 acontece a mesma coisa, também visível no lado esquerdo da fotografia. A largura máxima do filme nesta fotografia é de aproximadamente 70nm, o que é muito fino.

Devem ocorrer situações em que os dois efeitos ocorram simultaneamente, isto é precipitações e espessura muito pequena, facilitando mais ainda a ocorrência do curto-circuito em amostras com ouro.

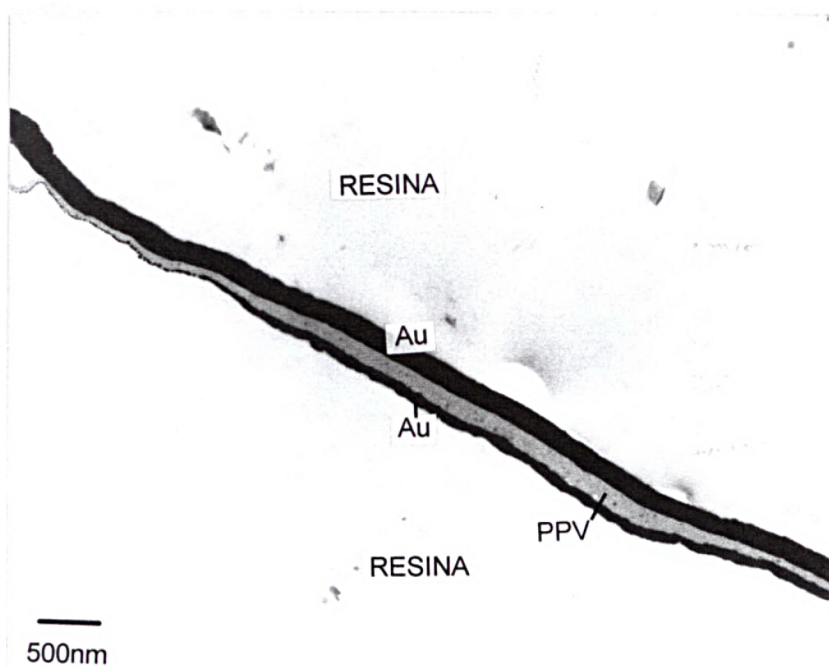


Figura 3.12 - Corte de uma amostra de Au/PPV/Au em que podem ser vistos os precipitados de ouro.

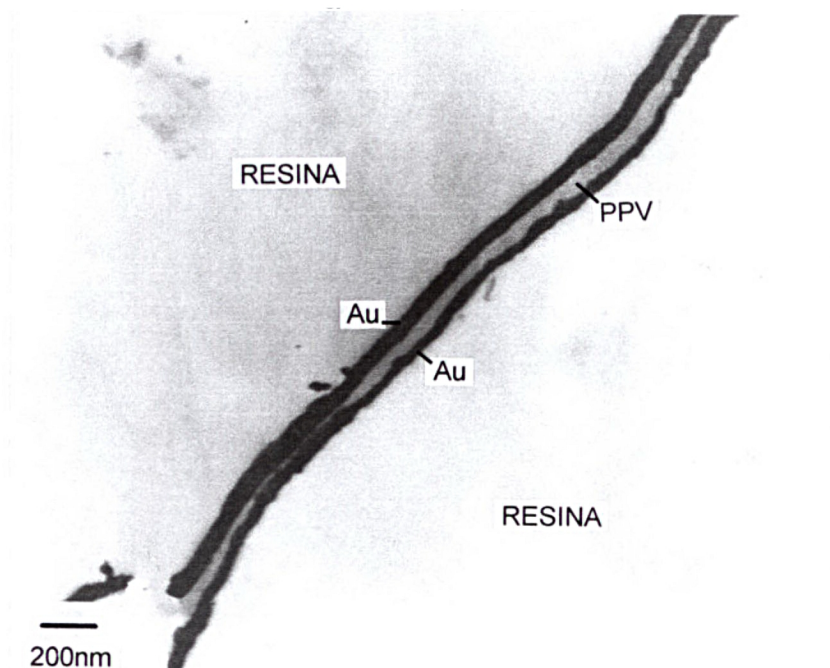


Figura 3.13 - Corte de outra amostra de Au/PPV/Au mostrando um ponto de curto circuito.

A ocorrência de curtos-circuitos em amostras com ouro foi muito maior que com amostras com alumínio. Isto se explica de duas maneiras. Ao contrário do alumínio, que apresentou uma interdifusão quase inexistente, o ouro conseguiu difundir-se para dentro do PPV e como será explicado mais adiante, a baixa aderência entre ouro e PPV pode

ter facilitado a aglutinação do filme de precursor antes e durante a conversão em PPV. Foram observados muito mais pontos com curto-circuito em amostras com ouro do que em amostras com alumínio, indicando uma aglutinação maior.

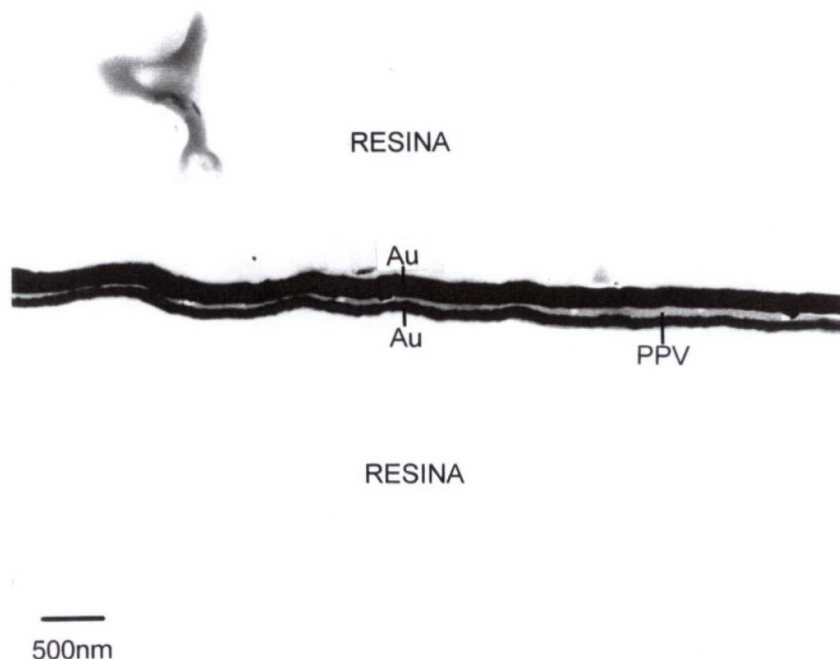


Figura 3.14 - Corte da mesma amostra da figura 3.12 porém, em outra região.

Como já foi dito, em geral não foi possível definir qual contato estava originalmente sobre o substrato, porém em alguns casos especiais isto foi possível. Durante a preparação de algumas amostras, no momento de destacar o substrato, notou-se que o substrato que é normalmente branco ficava levemente amarelado. Isto indica que parte do ouro da camada que fica sobre o substrato foi arrancada e permaneceu no mesmo. Esta camada quando vista ao microscópio deve apresentar descontinuidades relativas aos pedaços que foram arrancados.

Nas figuras 3.15 e 3.16 podemos ver um exemplo destes casos. Na faixa escura inferior da figura 3.15 podemos ver as interrupções na camada de ouro. Isto permite então dizer que esta camada estava originalmente sobre o substrato.

Esta identificação é particularmente interessante por um efeito que pode ser notado na figura 3.16. No limite entre a camada de ouro que está mais à esquerda na foto e o filme de PPV, pode-se notar uma região estreita em tom mais claro que o resto do filme de PPV. Isto é uma indicação de baixa aderência entre esta camada de ouro e o PPV. Pelos motivos já citados pode-se dizer que a camada de ouro que estava sobre o substrato é a que está mais à direita na fotografia. Assim pode-se dizer que há uma baixa

aderência entre o PPV e o ouro depositado sobre ele.

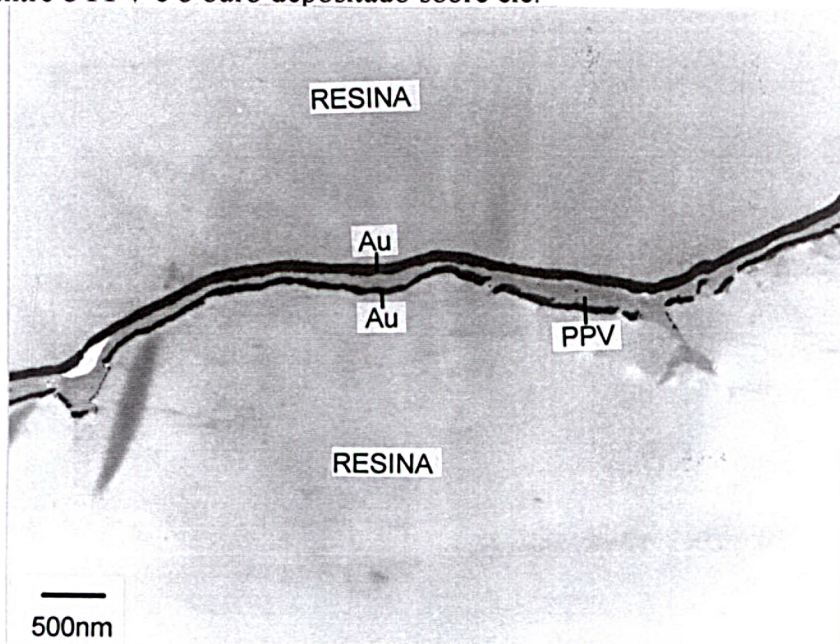


Figura 3.15 - Corte de uma outra amostra mostrando uma situação em que é possível definir qual a camada de ouro que estava originalmente sobre o substrato.

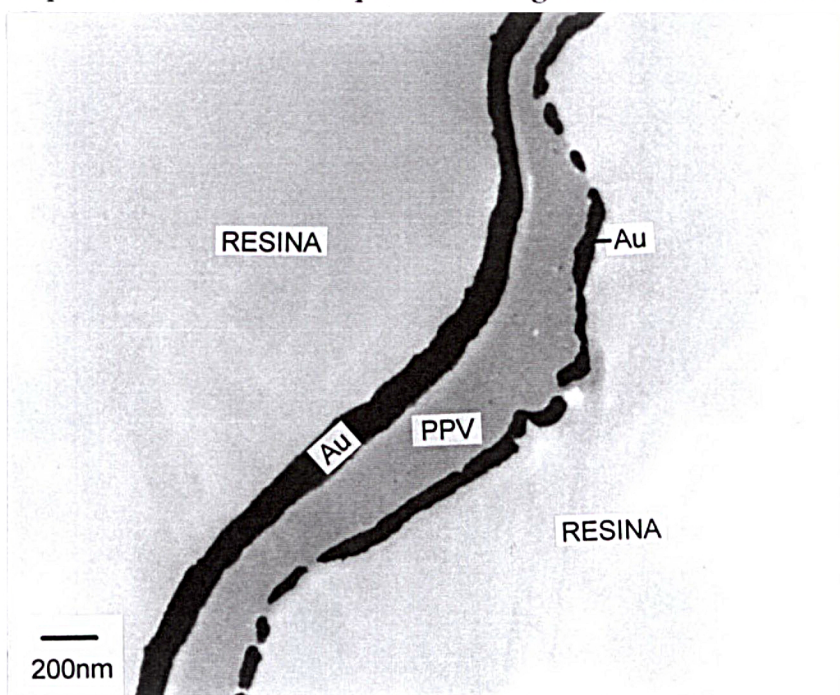


Figura 3.16 - Fotografia em que é possível notar o primeiro indicio de baixa aderência entre o PPV e o ouro depositado sobre o mesmo.

A falta de adesão entre o PPV e o ouro depositado sobre ele indica que não há uma ligação forte entre eles. Em uma sequência de figuras, 3.17, 3.18, e 3.19, isto fica bem evidente. Na figura 3.17 tem-se uma visão geral, em uma ampliação baixa, de um pedaço de aproximadamente 16 μ m de comprimento do filme ouro-PPV-ouro. Pode-se

notar uma pequena falha na camada de ouro que está mais acima na fotografia no extremo do lado direito. Nota-se também que há uma faixa branca entre esta camada de ouro e o filme de PPV. Esta camada branca deve ser resina que penetrou pela falha no filme de ouro já citada e conseguiu separar esta camada de ouro do PPV. Isto mostra que a aderência é tão fraca que a resina consegue separar os filmes durante o processo de imersão ou durante o processo de cura. Pode-se notar também várias falhas no filme de ouro que está mais abaixo na fotografia. Este outro filme de ouro é o que estava sobre o substrato. Nas figuras 3.18 e 3.19 temos as ampliações desta região onde pode-se ver que entre o filme inferior e o PPV não há nenhuma separação ainda que ele tenha mais falhas que o superior. Isto demonstra que é a camada de ouro que é depositada sobre o PPV que não faz nenhum tipo de ligação forte com o mesmo. Na figura 3.19, pode-se medir a separação máxima entre os filmes que é maior que 130nm.

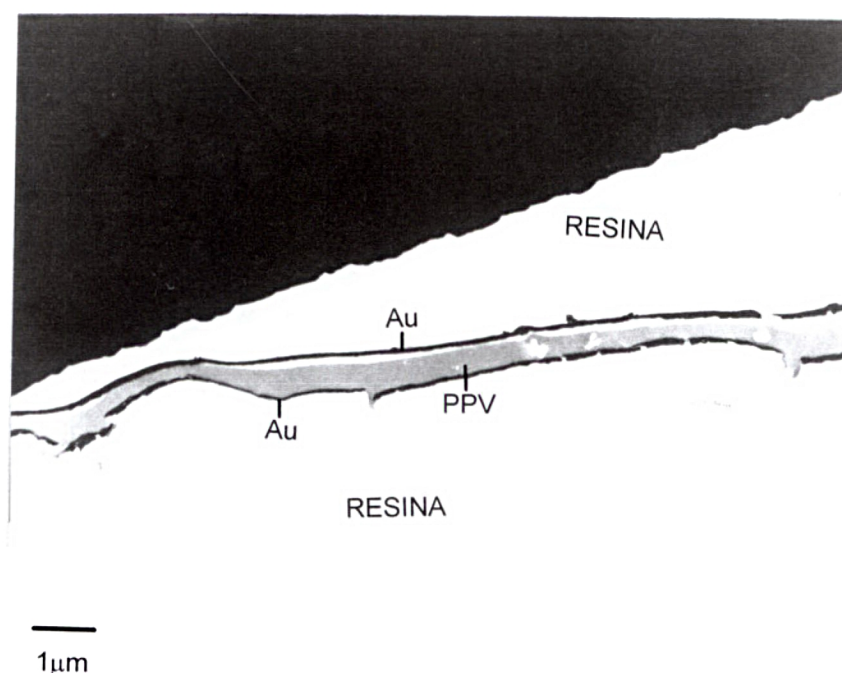


Figura 3.17 - Corte de outra amostra com ouro, mostrando o descolamento do filme de ouro do filme de PPV. A faixa branca que se vê entre a faixa escura, camada de ouro, e a faixa cinza escuro, camada de PPV, é resina que penetrou entre as camadas.

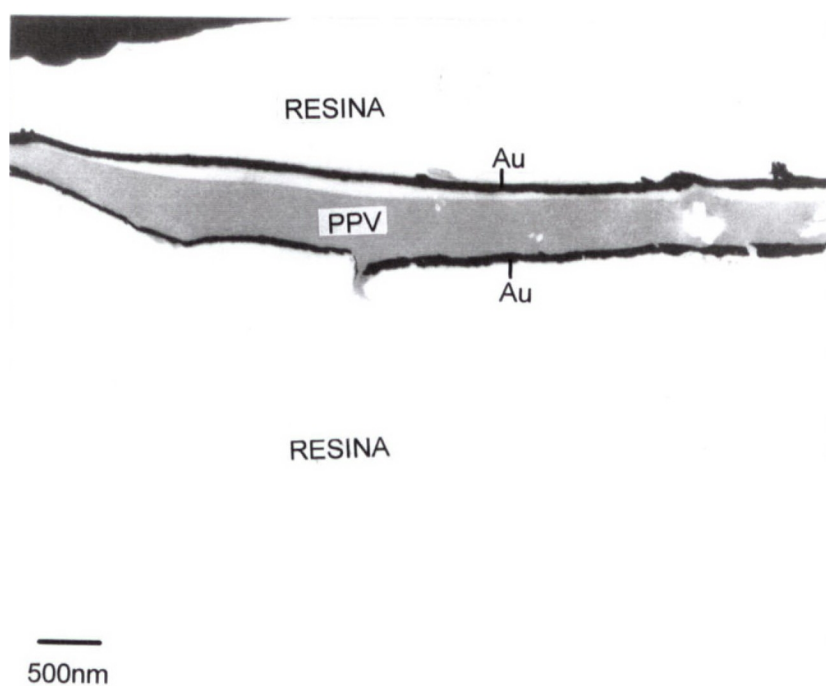


Figura 3.18 - Ampliação da região central da fotografia anterior. Nota-se nesta fotografia que não há separação entre o filme inferior de ouro e a camada de PPV.

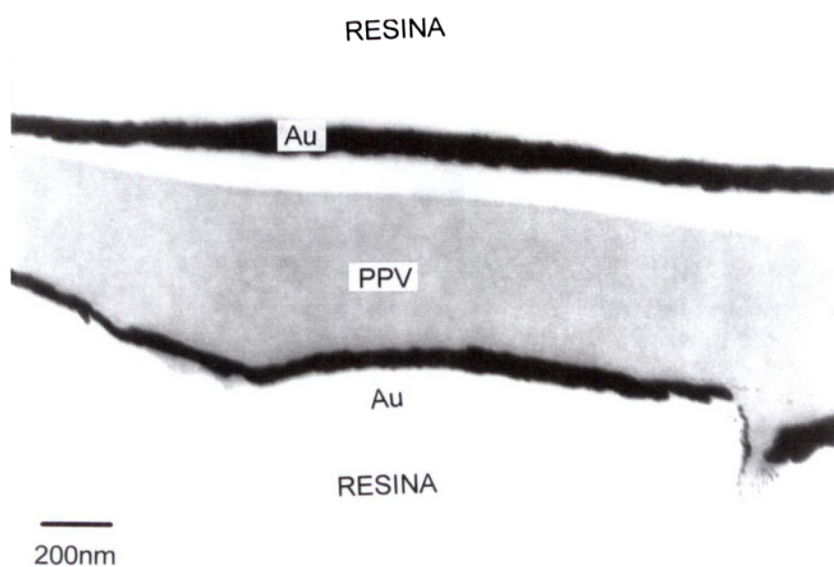


Figura 3.19 - Ampliação maior ainda da região anterior mostrando a largura máxima da separação dos filmes.

3g Amostras com PBTv.

O PBTv surgiu como um substituto para o PPV para uso em LEDs, como já foi dito na introdução. A sua processabilidade mais simples, este polímero não precisa da etapa de conversão, o torna atraente. A via de síntese eletroquímica deste polímero é recente e o mesmo não está caracterizado em relação as alturas de barreira, ou em outras palavras, o valor da eletroafinidade, pelo método utilizado neste trabalho. Por isso foi feito todo um trabalho de caracterização.

Inicialmente foram feitas várias amostras com contatos de vários metais para a caracterização das alturas de barreiras. Nesta etapa foram feitas 27 amostras com quatro e seis contatos. Destas 27 amostras algumas foram repetições por causa da ocorrência de curtos-circuitos ou dúvidas nos resultados. Durante este processo notou-se um efeito interessante, que acabou por centrar o estudo em amostras com contatos de estanho, ou antimônio e alumínio.

Para investigação com TEM foram feitas dez novas amostras todas com contatos de estanho e alumínio como já foi dito no capítulo de preparação de amostras.

3h Medidas de transporte de carga.

Como já foi dito, houve um trabalho de caracterização de altura de barreiras para o PBTv. Este trabalho está aqui resumido em alguns gráficos e em uma tabela. Seguem-se as medidas para tentar elucidar o efeito observado em algumas amostras e por último as medidas das amostras feitas para corte.

As figuras 3.20 a 3.23, em conjunto com a tabela 1, exemplificam a metodologia para cálculo de altura de barreira. Pressupõe-se que a barreira é para injeção de elétrons. A diferença entre a altura de barreira e a função trabalho do metal considerado fornece o valor da eletroafinidade como já foi explicado no capítulo Introdução. Os gráficos citados acima mostram os resultados obtidos para amostras de Al/PBTv/Ga, os gráficos feitos com outros metais são parecidos.

Foram feitas amostras com gálio, prata, estanho e antimônio, todas tinham um segundo eletrodo de alumínio.

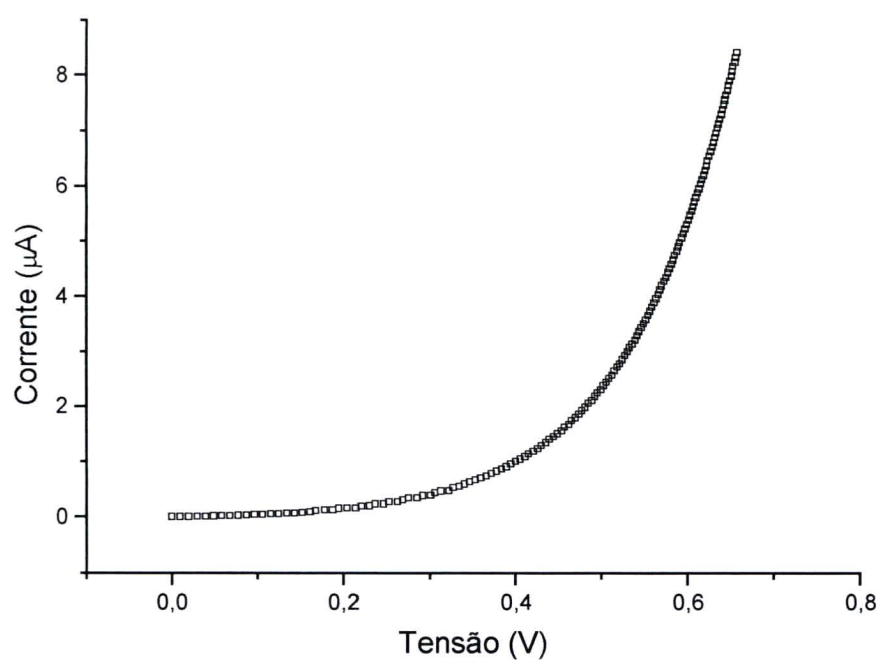


Figura 3.20 - Amostra de Al/PBTv/Ga com o alumínio negativamente polarizado e com o gálio positivamente polarizado.

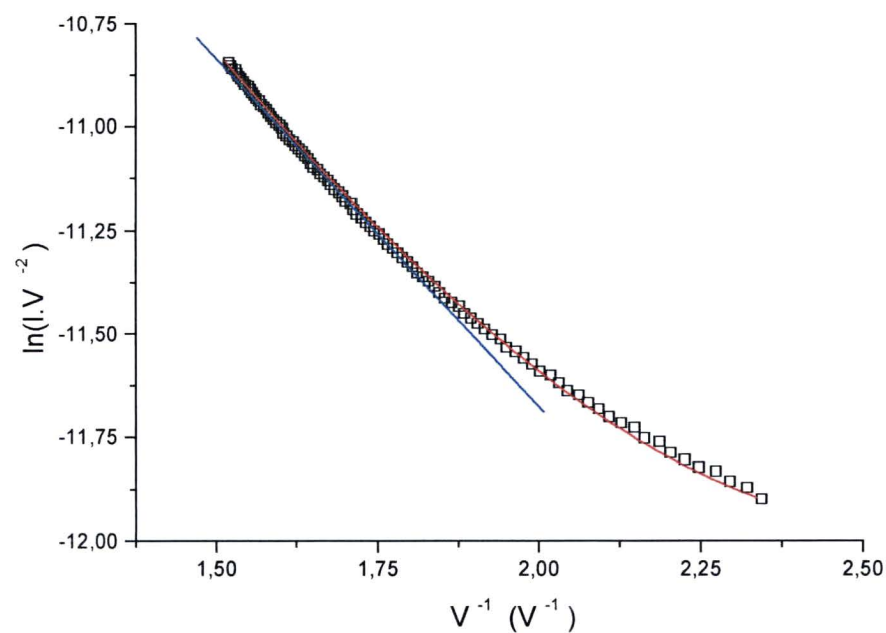


Figura 3.21 - $\ln(I/V^2) \times 1/V$, para a mesma amostra do gráfico anterior, com a regressão linear (em azul) e o ajuste numérico (em vermelho) feito com a função modificada. Os valores de α_{Al} e P_1 , P_2 e P_3 estão na tabela 1.

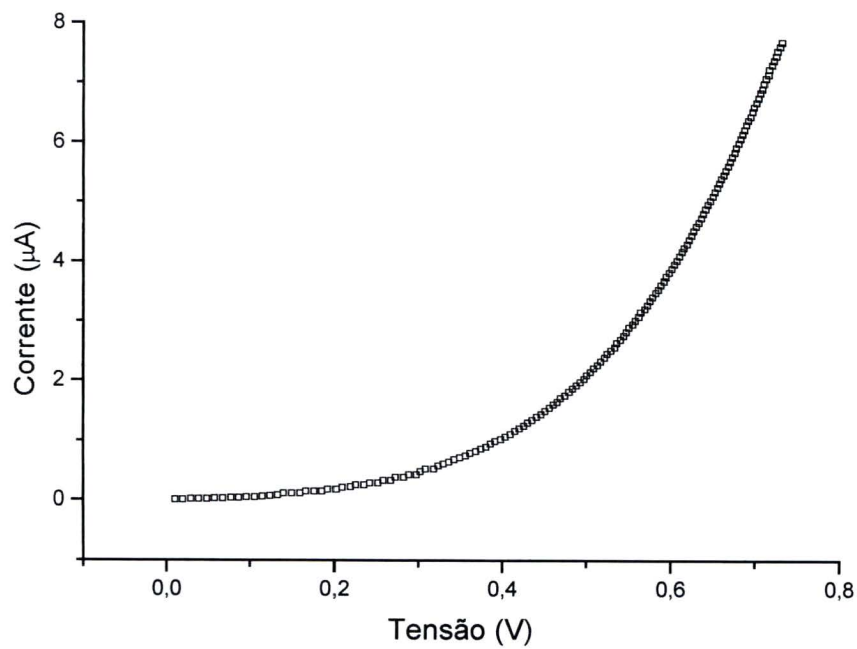


Figura 3.22 - Mesmo contato anterior porém com a polaridade invertida; alumínio positivo e gálio negativo.

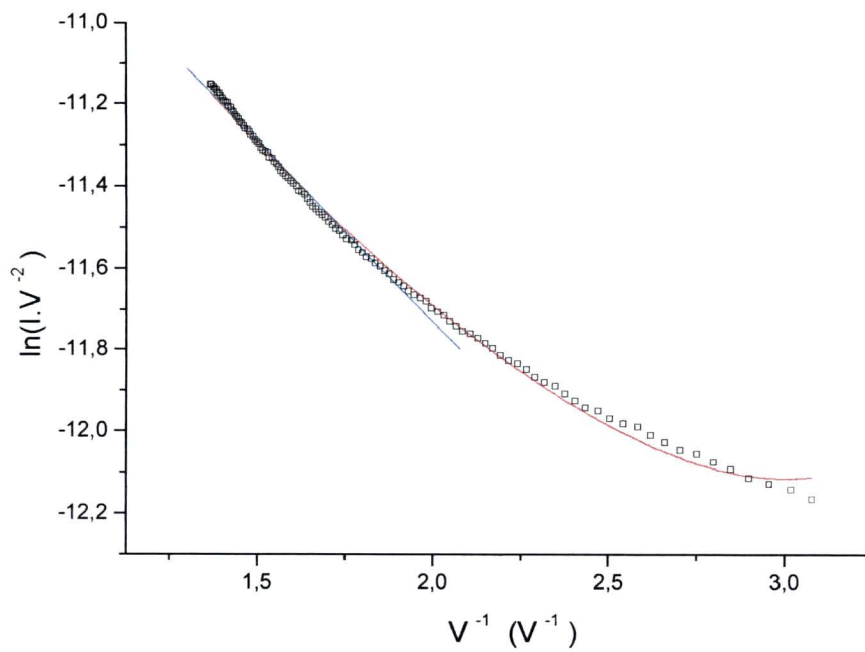


Figura 3.23 - $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para o mesmo contato e mesma situação do gráfico anterior. Também estão mostrados o ajuste numérico (vermelho) e a regressão linear (azul). Os valores de α_{Ga} , P_1 , P_2 e P_3 estão na tabela 1

Método 1	α_{Al}	α_{Ga}	α_{Al}/α_{Ga}	χ (eV)
Al/PBTV/Ga	-0,143	-0,053	2,69	4,11
Método 2	P_1	P_2	P_3	ϕ (eV)
Al	2,58	0,0006	1,21	0,26
Ga	1,60	0,00009	1,00	0,19

Tabela 1 - Resultados dos cálculos das derivadas, parâmetros de ajuste, altura de barreira e χ correspondentes para o método 1 e método 2.

A tabela 1 mostra um exemplo da obtenção de resultados utilizando os dados dos gráficos mostrados nas figuras 3.21 e 3.23. Na parte superior da tabela encontram-se os dados relativos ao método 1. Para esta parte da tabela temos que: α_{Xx} é o valor da derivada quando o metal Xx está injetando elétrons, α_{Al}/α_{Ga} é a razão entre as derivadas e χ o valor do módulo da eletroafinidade do PBTV para esta situação. Na parte inferior da tabela encontram-se os dados relativos ao método 2. Para esta outra parte da tabela temos que: P_1 , P_2 e P_3 são os parâmetros de ajuste da função utilizada e ϕ é o valor da altura de barreira para injeção de elétrons do metal, indicado na primeira coluna, para dentro do PBTV.

Dispositivo	w (eV)	χ (eV)
Al/PBTV/Ga	4,2	4,1 \pm 0,04
Al/PBTV/Sn	4,42	4,03 \pm 0,02
Al/PBTV/Sb	4,5	4,0 \pm 0,06
	Média	4,0 \pm0,04

Tabela 2 - Resultados das médias das eletroafinidades calculadas e média geral do valor de χ obtidas através do método 1. As funções trabalho, w , consideradas vêm do “Handbook of Chemistry and Physics” [42].

Na tabela 2 temos o resumo dos resultados obtidos através do método 1 para o módulo da eletroafinidade para diversas combinações de metal no segundo eletrodo.

Dispositivo Al/PBTV/Xx	w_{xx} (eV)	ϕ_{xx} (eV)	ϕ_{Al} (eV)
Al/PBTV/Ga	-4,2	$0,19 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$
Al/PBTV/Ag	-4,26	$0,14 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$
Al/PBTV/Sn	-4,42	$0,18 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,01$
Al/PBTV/Sb	-4,5	$0,37 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$

Tabela 3. - Resultados de alturas de barreiras ϕ calculadas para o método 2. As funções trabalho w consideradas vêm da mesma fonte anterior [42].

A tabela 3 mostra o resumo dos resultados obtidos através do método 2 para as alturas de barreira para diversas combinações de metal no segundo eletrodo, mantendo-se o primeiro eletrodo sempre de alumínio.

Pode-se ver pela tabela 3 que o valor da altura de barreira para o alumínio permanece constante em relação a troca do segundo eletrodo, quando o alumínio está negativamente polarizado. Isto indica que o alumínio está injetando elétrons como foi pressuposto. Caso contrário a altura de barreira dos outros metais é que se manteria constante e a do alumínio possuiria uma variação invertendo a situação.

A altura de barreira calculada pelo método 1, ϕ_1 , leva em conta o modelo de banda rígida, como foi citado no capítulo Introdução, isto é $\phi_1 = w - \chi$.

Os resultados das tabela 1 a 3 foram obtidos da média de diversos contatos para diversas amostras. Há uma variação de aproximadamente 6% nos resultados que é bastante satisfatória. Fazendo a média geral de todos os resultados obtemos um valor de $\sim 4,1\text{eV}$ para o módulo da eletroafinidade (χ) do PBTV, porém este resultado, como será visto adiante pode não ser exato.

Para confirmar se o modelo de injeção está correto precisa-se realizar medidas em temperaturas mais baixas do que a ambiente. O modelo do método 2 prediz que a temperaturas bem baixas os gráficos de $\ln(I/V^2)$ tendem a uma reta. E ambos os modelos pressupõem que a altura de barreira não varia com a temperatura. Estas medidas são realizadas com a mesma montagem e com amostras de mesma geometria descritas no capítulo procedimentos experimentais. A única diferença é que as amostras são

colocadas em um receptáculo metálico no qual é feito vácuo e então submerso em nitrogênio líquido. Na figura 3.24 é mostrado o gráfico de $\ln(I/V^2)$ para cinco temperaturas diferentes de uma mesma amostra.

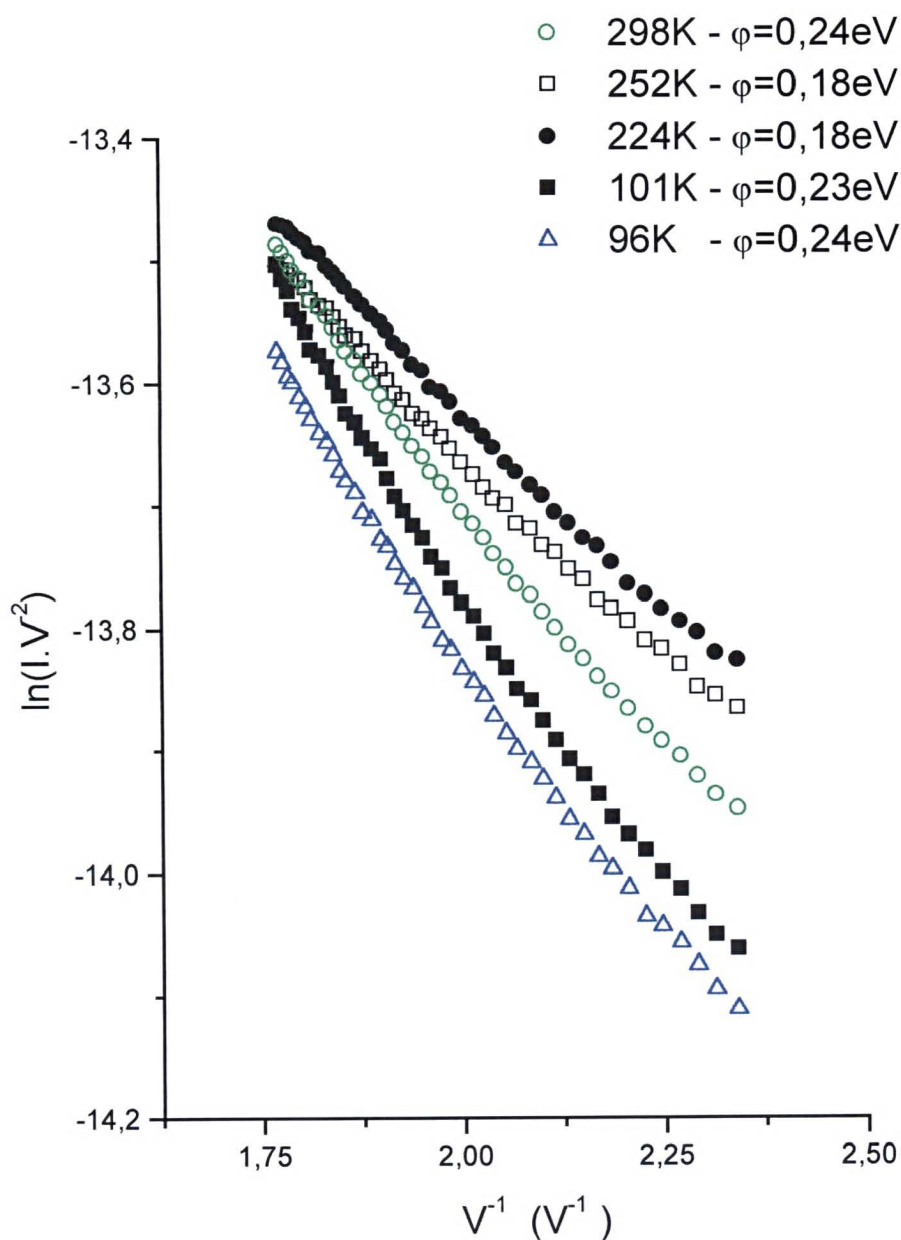


Figura 3.24 - Gráfico de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para cinco temperaturas diferentes para uma mesma amostra. Esta é uma amostra de Al/PBTv/Sn, neste caso o Al está negativamente polarizado. A barreira média calculada para Al é de $0,21 \pm 0,04 \text{ eV}$.

A média da altura de barreira para estes gráficos foi de $0,21 \pm 0,04$ eV.

Através do gráfico da figura 3.24 pode-se perceber que a altura de barreira para o alumínio oscila um pouco mas não mostra nenhuma tendência de variação com a temperatura. Além disso a tendência de modificação da forma das curvas com a variação da temperatura segue o que está previsto pelos modelos de tunelamento. Isto confirma que é o processo de tunelamento que predomina no mecanismo de injeção como pressuposto pelo modelo adotado.

Nas figuras 3.25 e 3.26 nota-se o aparecimento de degraus nas medidas de amostras de PBTv. Inicialmente o efeito foi simplesmente ignorado pensando-se ser um efeito gerado pelo processo de medida, ou seja, um artefato. Porém em amostras com contatos de estanho e antimônio com alumínio, como é o caso dos gráficos citados, o efeito é mais pronunciado e isto gerou a desconfiança de que se tratava de um efeito real produzido por alguma característica da amostra e não de um artefato.

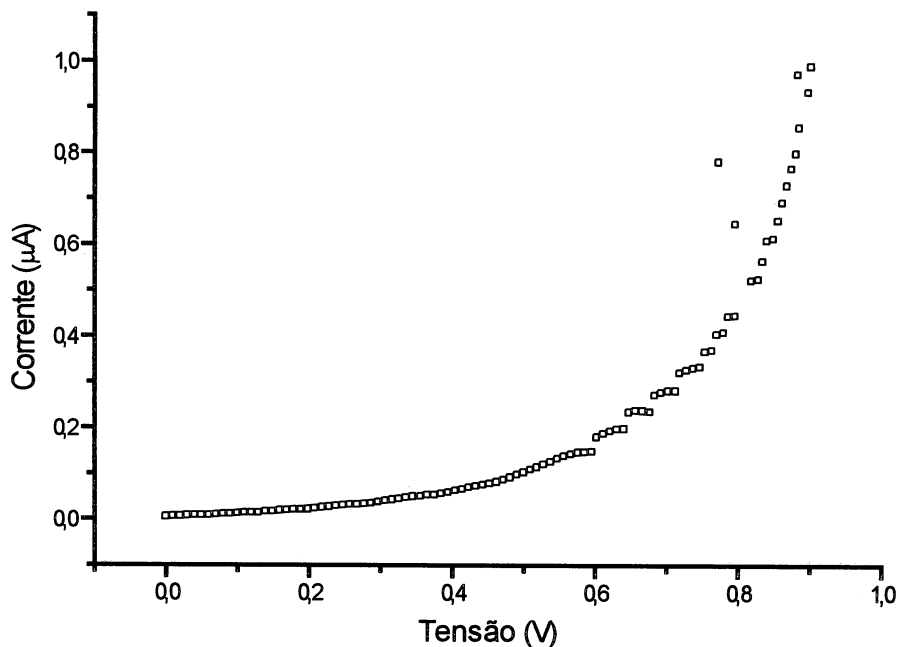


Figura 3.25 - Contato de uma amostra de Sb/PBTv/Al que mostra o efeito de degraus. Neste caso o alumínio está positivamente polarizado e o antimônio está negativamente polarizado.

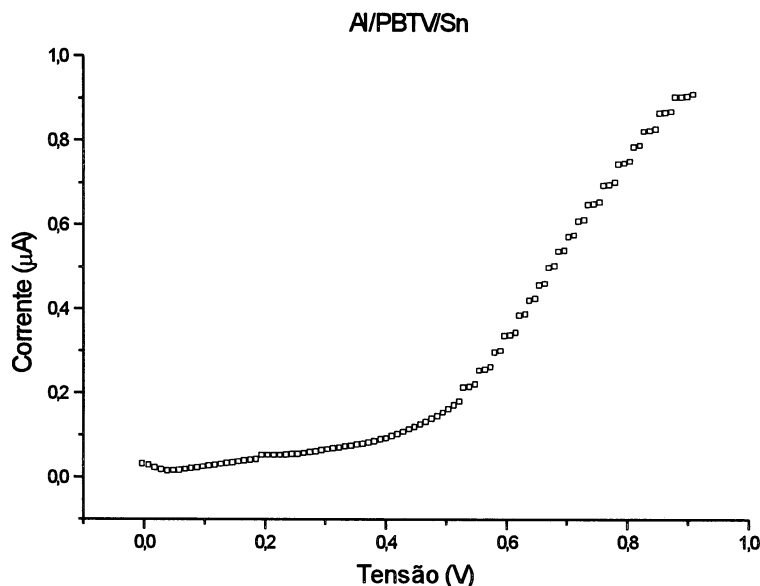


Figura 3.26 - Amostra de Al/PBTv/Sn também com degraus. Aqui o Sn está negativamente polarizado e o Al está positivamente polarizado.

A primeira suspeita recaiu sobre a fonte programável. Como a fonte trabalha com uma sequência de passos de tensão, como já descrito no capítulo anterior, cogitou-se a possibilidade dos degraus serem falhas nos passos da fonte. Para elucidar isto foi feita uma medida com um gerador de funções substituindo a fonte programável. O gerador pode produzir um sinal equivalente ao da fonte programável porém contínuo, isto é sem saltos. O gerador foi configurado para fornecer um sinal de rampa de tensão de mesma amplitude que o gerado pela fonte. A frequência do sinal foi escolhida de forma a ficar o mais próximo possível à do sinal gerado pela fonte programável. O resultado obtido para esta medida está na figura 3.27. A resolução da medida ficou muito grande e a quantidade de degraus também, por isto o efeito não é muito visível na figura 3.27 e foi feita uma ampliação de uma região deste gráfico na figura 3.28.

Estes gráficos vieram a esclarecer que os degraus são realmente um efeito de alguma característica específica da amostra e não do processo de medida. Foi feita também uma verificação da operação da fonte programável. Programou-se uma rampa de tensão e mediu-se a saída com um multímetro. Isto foi feito para vários passos de tensão e verificou-se que a fonte consegue fornecer rampas de tensão perfeitas com passo de até 4mV. O passo utilizado normalmente é de 10mV.

Foram feitos os gráficos de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para a amostra medida com o gerador e

os resultados aparecem nas figuras 3.29 e 3.30.

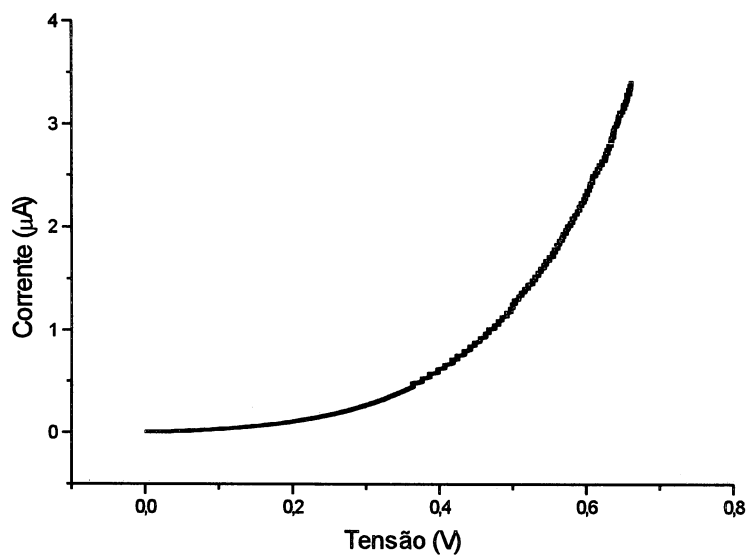


Figura 3.27 - Medida feita com o gerador de funções em uma amostra de Al/PBTv/Sn. O alumínio está negativamente polarizado e o estanho positivamente.

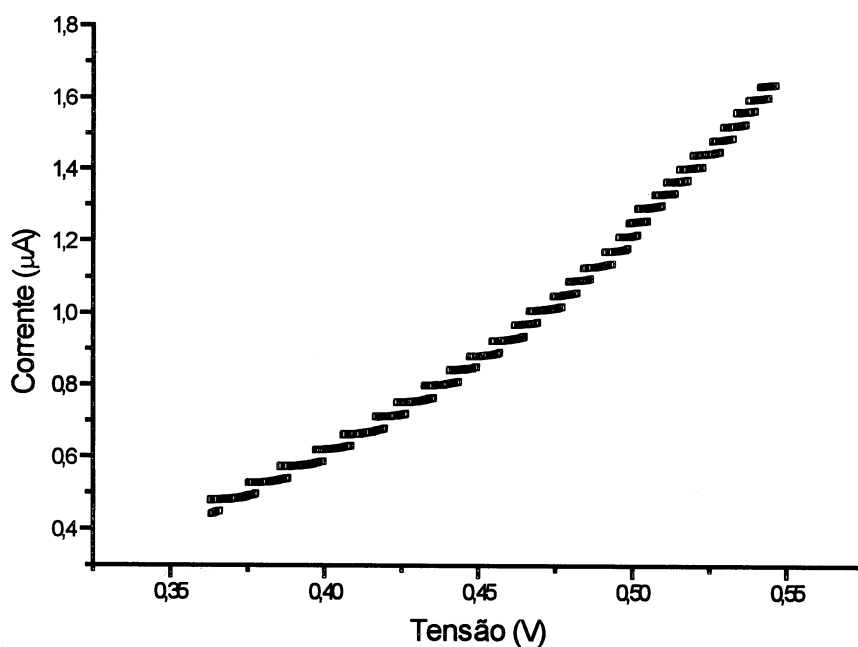


Figura 3.28 - Ampliação de uma região do gráfico anterior para evidenciar o efeito de aparecimento de degraus.

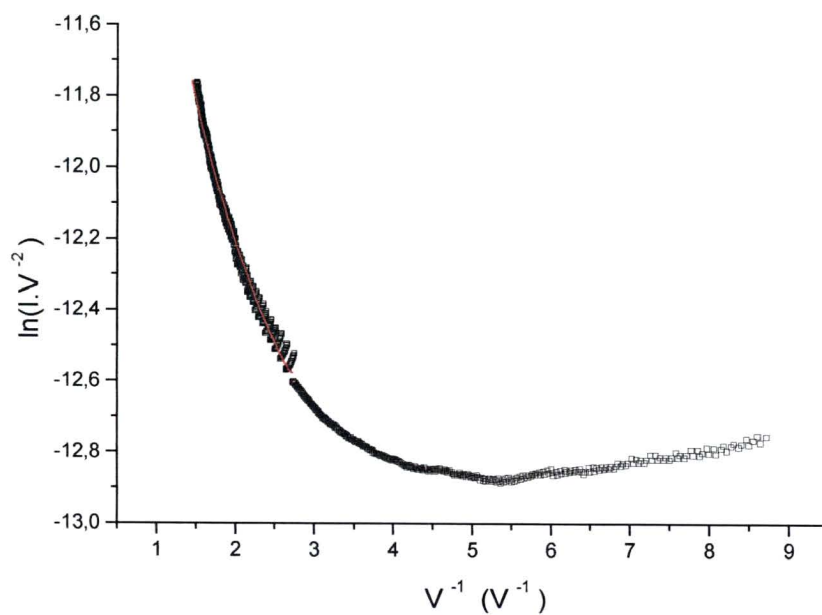


Figura 3.29 - $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para a amostra medida com o gerador com a polarização já citada. A barreira calculada para o alumínio foi de 0,18eV.

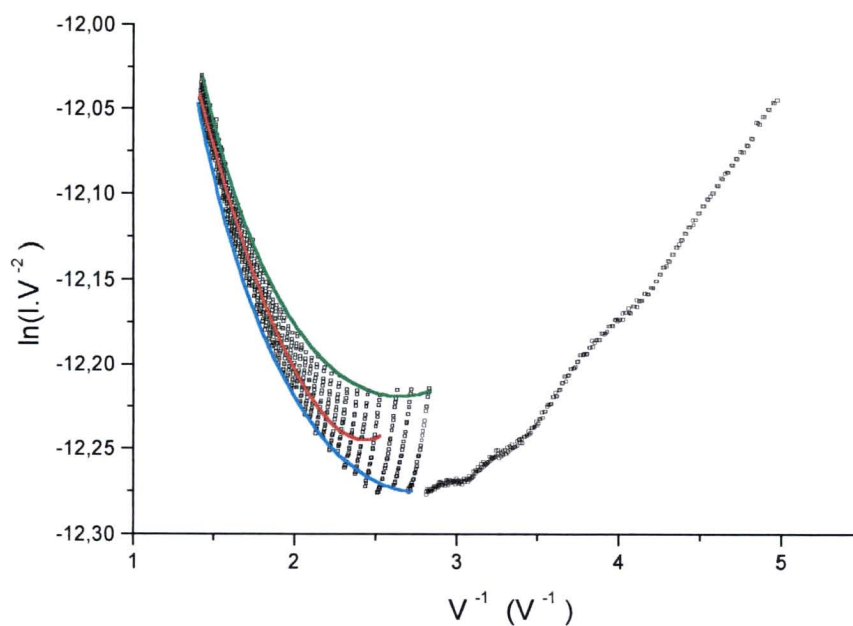


Figura 3.30 - $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para a medida com o gerador porém, com a polaridade inversa; Al positivo e Sn negativo. A barreira calculada para o Sn foi de 0,105eV. As linhas verde e azul indicam a envoltória que foi utilizada para calcular a barreira. As barreiras encontradas para as envoltórias foram de 0,102 eV (azul) e 0,106 eV (verde).

Nas figuras 3.29 e 3.30 demonstra-se um problema que surge com os degraus. O ajuste numérico fica perturbado pela presença dos degraus. A dispersão de pontos na região do gráfico em que aparecem os degraus provoca erro no cálculo da barreira. Obviamente isto ocorre em parte por que a amostra já não segue perfeitamente o modelo proposto. Por causa deste efeito não se pode afirmar com certeza que as barreiras medidas são exatas. O valor da eletroafinidade depende do cálculo das alturas de barreira sendo então afetado pela incerteza nas mesmas. No entanto, se utilizarmos apenas os pontos da envoltória, sinalizados com a linha verde e azul na figura 3.30, ajustando a curva primeiro para um caso e depois para o outro obtemos uma variação muito pequena no valor encontrado para a altura de barreira. Os valores encontrados utilizando apenas os pontos indicados pela linha azul forneceram uma altura de barreira de 0,102 eV, enquanto para os pontos indicados pela linha verde foi calculada uma altura de barreira de 0,106 eV.

A primeira hipótese para explicar os degraus é a que existe confinamento espacial das cargas em regiões bem definidas da amostra, isto é, as cargas tunelariam para poços quânticos que teriam então estados bem definidos e cada estado seria correspondente a um degrau. Estes estados estariam regularmente distribuídos por todo o polímero e poderiam ser aproximados por poços quânticos simples. Todos os poços seriam de mesmo tamanho. Os poços quânticos mais simples e mais fáceis de se tratar são o poço quadrado e o potencial do oscilador harmônico simples. Estas situações têm resultados analíticos bem conhecidos e uma relação específica entre as energias de cada estado [43, 44]. A relação entre a energia de um estado e o degrau correspondente se dá pela largura do degrau, isto é a diferença, em volts, entre o início de um degrau e o início do próximo degrau. Para passar de um degrau para o outro é necessário fornecer esta quantidade de diferença de potencial, ou seja uma quantidade determinada de energia. Se cada degrau corresponde a um estado e a hipótese de confinamento espacial for verdadeira a relação entre as larguras de degraus têm que ser a mesma que a relação entre os estados quânticos dos poços. Analisando as relações entre os degraus em diversas amostras não foi possível estabelecer uma relação compatível com os resultados para poços quânticos e esta hipótese foi descartada.

Outra hipótese é a que existam diversos pontos espalhados aleatoriamente por toda a amostra em que é possível o tunelamento e este ocorre para um estado bem definido. Estes estados também indicam confinamento de cargas. Para cada par de

coordenadas x,y da área de um contato existe um arranjo de estados ao longo da coordenada z específico. Cada par diferente de coordenadas implica em um arranjo diferente de estados na direção z . No entanto a corrente não é medida apenas em um par específico de coordenadas e sim em toda a área do contato. Por isso o efeito medido é a soma de todos os arranjos possíveis na direção z . Então os estados disponíveis para o PBTv são um conjunto de sub-níveis e não uma banda contínua como no caso proposto para o PPV. Cada degrau corresponde ao tunelamento para um destes níveis que é preenchido rapidamente e após uma certa diferença de potencial torna-se possível acessar outro nível e assim por diante. Quando se dá o acesso ao sub-nível seguinte, o efeito que se tem na medida é o da soma do tunelamento, que já estava ocorrendo, mais o tunelamento que passa a ocorrer para este sub-nível. Estes sub-níveis porém estão bem próximos e se estendem por toda a extensão do polímero, isto é não são estados localizados regularmente distribuídos e de mesmo tamanho como proposto na situação anterior. A tendência geral, isto é, da soma do efeito do tunelamento em todos os sub-níveis, continua a ser descrita pelo tunelamento através de uma barreira triangular como foi proposto no capítulo Introdução. Isto significa que é muito mais fácil para o portador de carga tunelar de um estado localizado para outro do que tunelar do metal para o primeiro estado acessível. Um esquema simplificado para a situação proposta está na figura 3.31(a).

Os sub-níveis vêm da dispersão aleatória de muitos pontos onde existe confinamento de cargas gerando a discretização de estados. Estes pontos de confinamento devem ser as próprias moléculas do PBTv que possuem diferentes comprimentos de conjugação. Para cada comprimento de conjugação forma-se então um poço com estados discretos definidos, quanto maior a conjugação menor a energia do primeiro estado. As várias possibilidades de encadeamento dos meros pode auxiliar na limitação dos comprimentos de conjugação como será melhor discutido no capítulo Discussão Final. A energia “zero” de um ponto destes é a eletroafinidade, que corresponde ao primeiro estado de um ponto com conjugação infinita. Quando consideramos todos estes pontos em sua distribuição aleatória e as superposições entre eles encontramos a situação que descrevemos como sub-níveis. Um exemplo simplificado pode ser visto na figura 3.31(b).

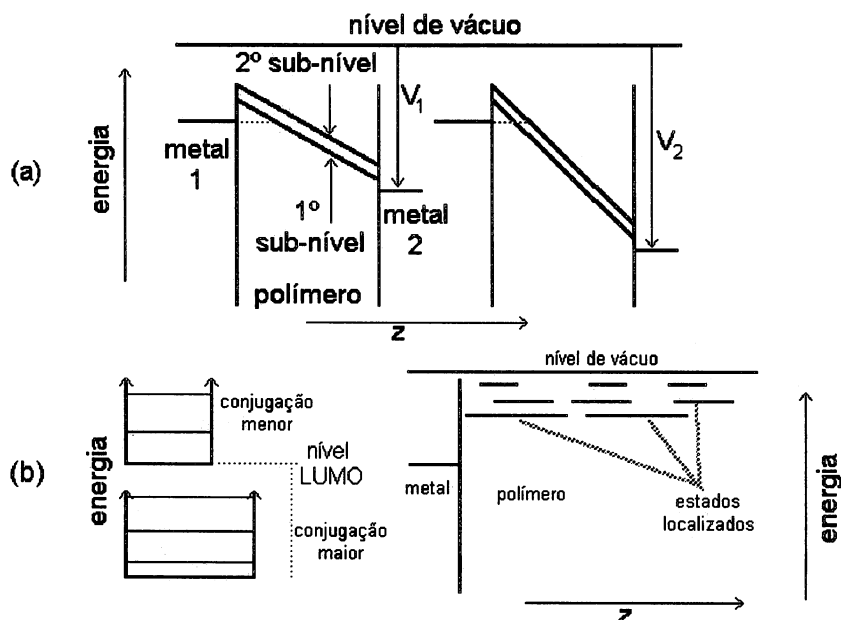


Figura 3.31 - (a) Esquema simplificado da estrutura de sub-níveis mostrando apenas dois com a distância entre as mesmas exacerbada. A seta em cinza indica o tunelamento, que ocorre à diferença de potencial V_1 para o 1º sub-nível e à diferença de potencial V_2 para o segundo. (b) Esquema mostrando a distribuição de estados para regiões com conjugações diferentes e o efeito provocado na estrutura de banda do polímero. Isto é uma simplificação, no caso real, existem muitos pontos, com muitas conjugações, distribuídos aleatoriamente gerando os sub-níveis mostradas em (a).

A existência de sub-níveis insere um problema no cálculo das alturas de barreira e eletroafinidade. Não está clara a exata posição dos sub-níveis e o efeito de uma função trabalho de um metal ter valor intermediário entre dois sub-níveis gera um comportamento que não permite o cálculo direto das alturas de barreira [45]. Ainda são necessários maiores estudos para determinar a estrutura destes sub-níveis.

Paralelamente a estas medidas o Prof. Jonas Gruber fez medidas de voltametria cíclica em soluções de PBTv. A medida de voltametria é uma medida de corrente por tensão com a diferença de utilizar-se de um eletrodo de referência e ser feita em solução. As voltametrias, executadas pelo Prof. Jonas, foram feitas sem o uso do eletrodo de referência para poder comparar com os resultados obtidos neste trabalho. Se o efeito aparecesse nas medidas de voltametria, haveria a medição de um efeito molecular independente do estado físico do PBTv. Não foi encontrado nenhum sinal de degraus

nas medidas executadas pelo Prof. Jonas Gruber. Isto descartou a possibilidade de ser um efeito molecular intrínseco do PBTv e indica que é um efeito específico da fase sólida.

3i Investigação com TEM.

As fotografias de amostras de PBTv têm uma estrutura levemente diferente das estruturas anteriores de amostras com PPV. No caso do PPV as camadas metálicas eram idênticas. No caso do PBTv temos dois metais diferentes compondo esta camadas. Este fato provoca uma diferença no tom das camadas metálicas. A camada que aparece mais escura nas fotografias é referente ao estanho e a camada, ainda escura porém mais clara que a anterior é referente ao alumínio. Esta diferenciação de tom acontece por causa da diferença de número atômico dos metais como já citado na introdução.

Assim a estrutura geral das fotografias de amostras com PBTv é: Uma região cinza claro que é referente à resina de emblocamento. Uma faixa estreita e escura que é referente ao alumínio. Uma faixa de largura variável de tom cinza claro, que fica entre as faixas escuras, que é referente ao PBTv. Uma faixa mais escura que a já citada, que é referente ao estanho, e finalmente uma outra região cinza claro que é novamente a resina de emblocamento. Na maioria das fotografias mostradas aqui uma das regiões de resina está ausente deixando em seu lugar uma região branca que está vazia. Isto se deve a problemas de preparação de amostras e de observação como já foi citado e é discutido no apêndice A.

A primeira característica imediatamente percebida em filmes com PBTv é que os filmes metálicos ficam muito descontínuos, faltam muitos pedaços de filme o que indica que tanto a adesão do filme de alumínio, quanto à do filme de estanho são muito baixas. Isto pode ser visto na figura 3.32.

Assim como nos filmes de PPV; nos de PBTv também a espessura varia bastante de forma suave, como pode ser visto nas figuras 3.33 e 3.34, isto pode proporcionar um contraste entre espessuras na mesma amostra. Na figura 3.33 mostra-se o contato 1 da amostra 1 que possui uma espessura de até 600nm. Na figura 3.34 mostra-se o contato 2 da mesma amostra com uma espessura tão fina que pode até permitir contato direto entre os metais. Nestas fotografias também se nota que os filmes metálicos estão com falhas em toda a extensão das fotografias.

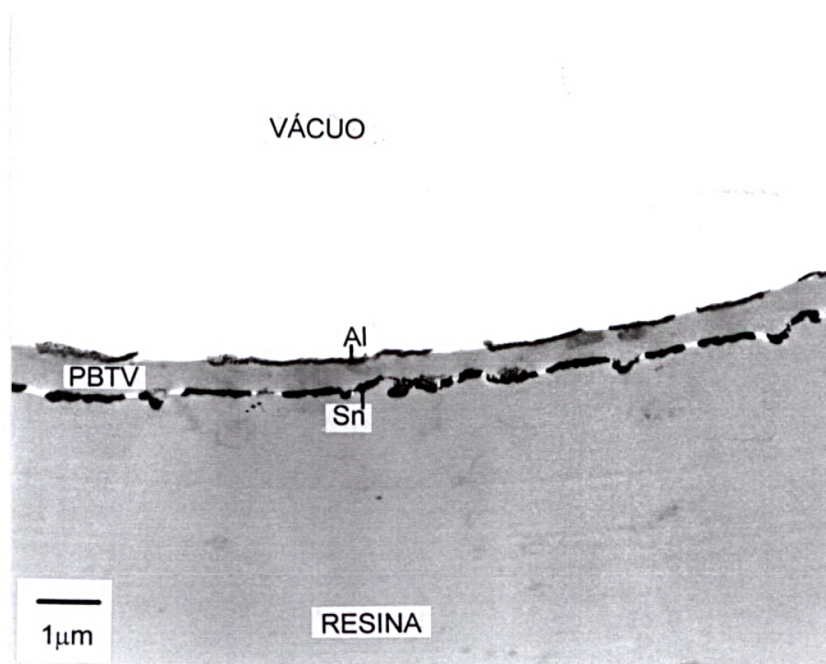


Figura 3.32 - Corte de uma amostra mostrando a estrutura padrão para amostras de Al/PBTv/Sn. A parte superior da foto em branco é vácuo a primeira faixa escura, mais acima, é o alumínio. A faixa intermediária em cinza é o PBTv. A segunda faixa escura, mais abaixo, é o estanho. A região cinza em seguida é a resina de emblocamento. Nota-se que a faixa de alumínio é um pouco mais clara que a faixa de estanho. Ambos os filmes metálicos estão interrompidos em varias partes.

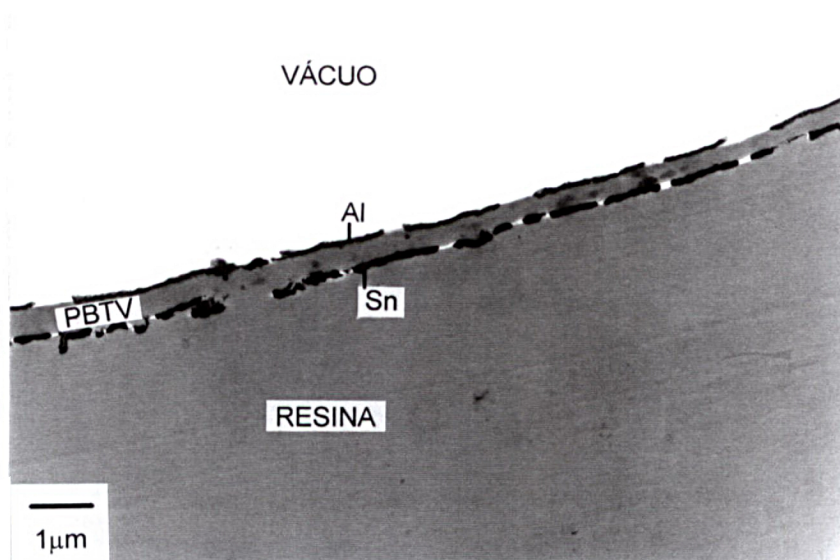


Figura 3.33 - Mesma amostra anterior, porém em outra região.

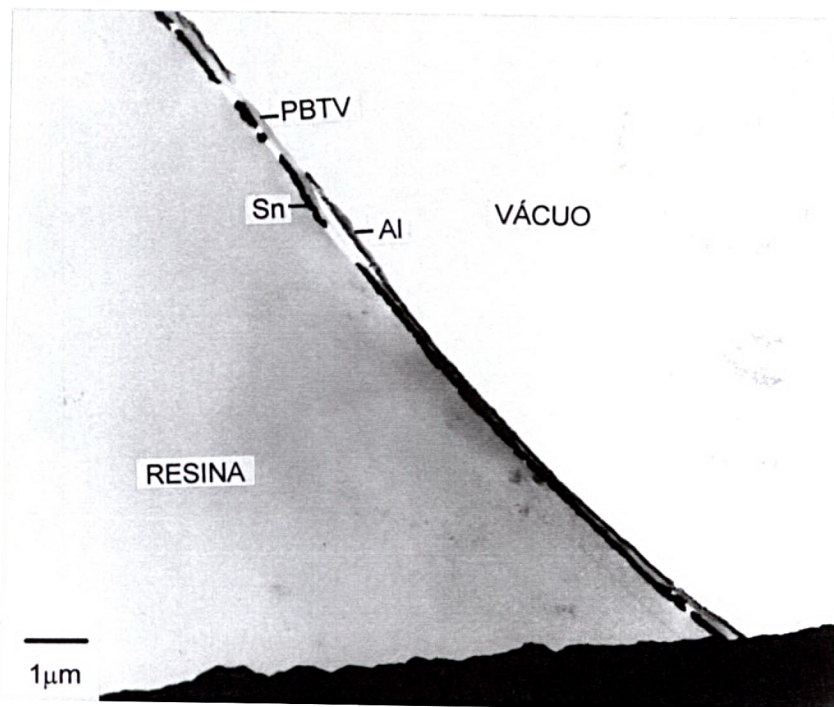


Figura 3.34 - Outra região da mesma amostra anterior

Outro aspecto compartilhado pelos filmes de PPV e PBTv é a definição bem clara dos limites dos filmes metálicos depositados. Nas figuras 3.35 e 3.36 vemos uma região em que não é possível perceber sinais de uma camada de interdifusão entre nenhum dos dois filmes metálicos e o PBTv.

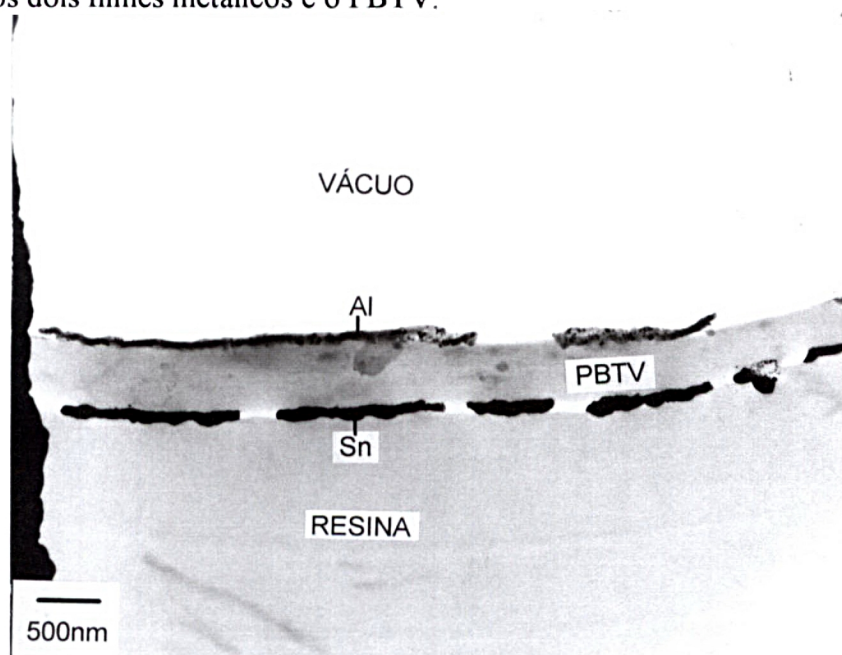


Figura 3.35 - Corte da mesma amostra em uma região diferente das anteriores.

Nestas fotografias nota-se também alguns pontos em que dentro da faixa cinza claro do PBTv existem pontos de tom um pouco mais escuro. Estes pontos sugerem a existência tanto de cristalizações do polímero como de impurezas dispersas dentro do mesmo. Estas impurezas devem ser precipitados de estanho ou alumínio difundidos para dentro do PBTv, infelizmente o equipamento não pode fazer análise química e a definição exata fica para um trabalho futuro. Isto também explica a ocorrência de curto-circuito, como na caso de amostras de PPV com ouro.

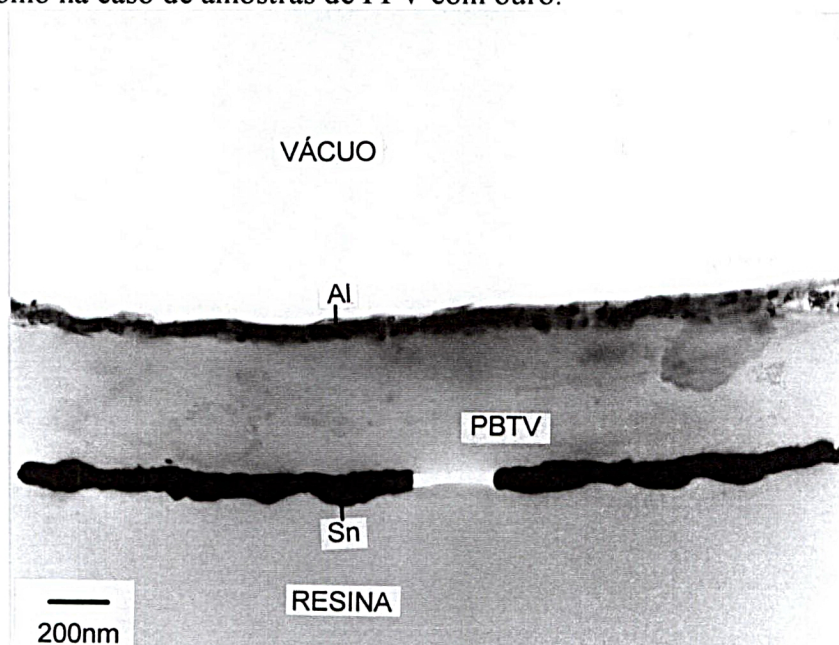


Figura 3.36 - Mesma região anterior com uma ampliação maior.

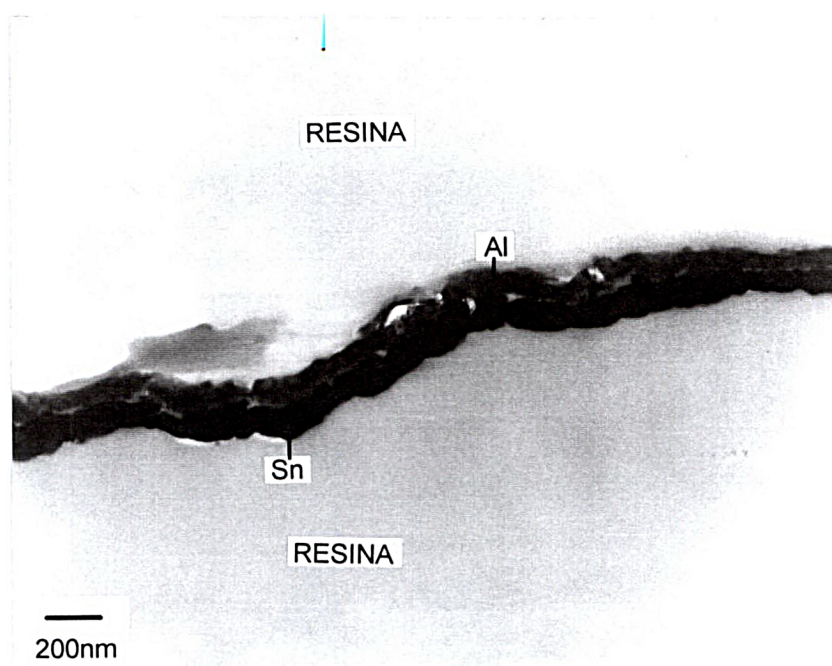


Figura 3.37 - A medida deste contato indicou um curto-circuito entre os metais.

A figura 3.37 mostra uma outra explicação para a ocorrência de curtos-circuitos entre os metais. Não é possível distinguir o filme polimérico entre os filmes metálicos. Com certeza está havendo contato metal-metal em vários pontos na fotografia. A ausência do filme polimérico significa que, ou não ficou nenhum polímero nesta região, ou ficou tão pouco que a deposição do estanho o destruiu. Como no caso do PPV devem ter ocorrido aglutinações de polímero deixando partes do metal já depositado descobertas. Novamente houveram vários casos de regiões como esta em várias amostras em que ocorreram curtos-circuitos. Este fato somado a existência de impurezas, que devem ser precipitados de metal, explica a ocorrência de uma série de amostras com curto-circuito.

A figura 3.38 mostra um detalhe interessante que além de confirmar a baixa adesão do filme de alumínio ao filme polimérico nos permite avaliar a espessura da fatia que foi cortada pelo ultramicrotomo. O filme de alumínio não se destacou totalmente do filme de PBTv e está tensionado por isto têm esta forma helicoidal. Medindo o ponto mais largo do filme de alumínio e usando a régua de calibração obtém-se uma espessura de 320nm para esta fatia.

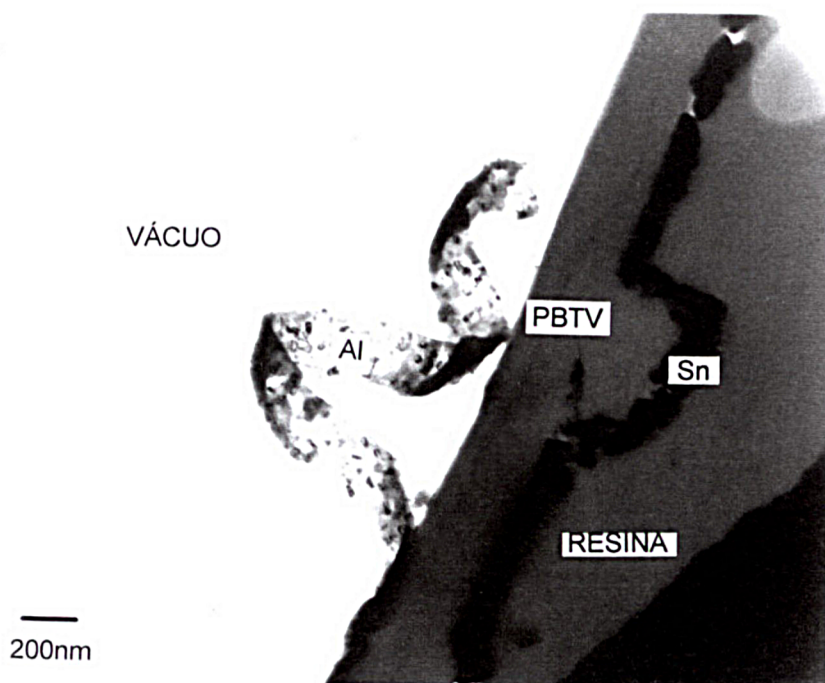


Figura 3.38 - Corte de uma amostra mostrando o descolamento do filme de alumínio.

Não foi possível associar nenhuma característica morfológica com a ocorrência de degraus nas medidas das amostras. Foi possível associar o comportamento dos contatos com curtos-circuitos com a morfologia das amostras.

4 Discussão Final

Neste capítulo será feita a compilação dos resultados do capítulo anterior e sua comparação com resultados disponíveis na literatura e a discussão sobre o impacto dos resultados sobre os estudos já feitos até agora.

Este capítulo será dividido de maneira semelhante ao anterior, ou seja discutir-se-á inicialmente os resultados para o PPV, primeiro para interface com alumínio depois para interface com ouro, e em seguida os resultados para o PBTv e por fim uma discussão geral sobre os dois polímeros e as diretrizes que estes resultados podem nos fornecer.

4a Discussão sobre o PPV - Resultados para o alumínio.

O alumínio é um ótimo candidato a eletrodo injetor de elétrons em LEDs orgânicos. Este metal tem função trabalho relativamente baixa (4,28 eV), é estável e se degrada pouco em exposição direta ao ar. É necessário determinar se o alumínio traz algum prejuízo a camada polimérica e se forma uma interface estável com a mesma. É isto que se discute a seguir. É necessário lembrar porém que uma função trabalho de 4,28 eV provoca uma altura de barreira muito alta para um dispositivo utilizando PPV como será discutido na seção sobre o PBTv.

Como foi visto pelas fotografias do capítulo anterior o alumínio, tem uma aderência muito boa com o PPV. Isto indica que ocorre algum tipo de ligação química entre os dois materiais. Estudos semi-empíricos sobre esta interface já foram realizados [46, 47, 48] indicando que ocorrem ligações químicas entre o PPV e o alumínio. Estes estudos mostram que a ligação entre átomos de alumínio e os átomos de carbono da ligação vinilênica são energeticamente mais favoráveis. Existe ainda, segundo estes mesmos estudos, a possibilidade menos favorável de ligação entre átomos de alumínio e o átomos de carbono do anel fenilênico. Uma demonstração destas ligações pode ser vista na figura 4.1. Estudos através

da técnica de espectroscopia por fotoelétron de raios x (XPS) [49] confirmam a existência destas ligações.

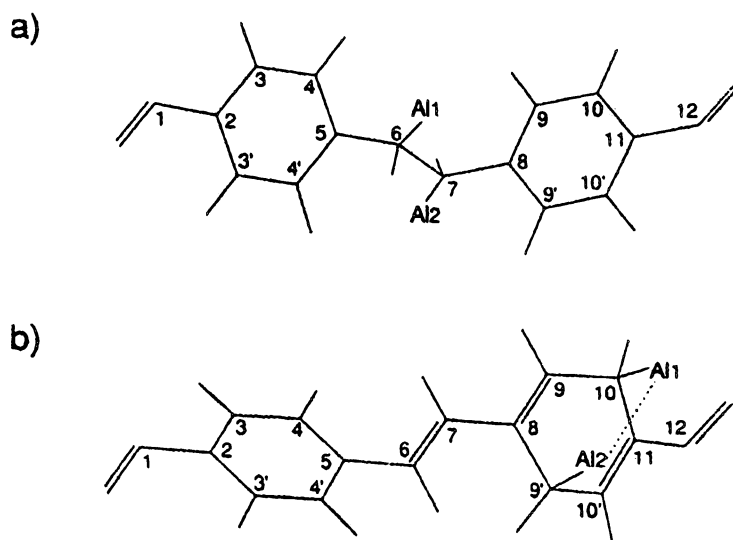


Figura 4.1 - Esquema simplificado demonstrando as ligações energeticamente mais favoráveis do alumínio como PPV [46]. (a) Ligação com os átomos de carbono vinilênicos. (b) Ligação com os átomos de carbono do anel fenilênico.

A boa aderência é uma característica muito desejável em um dispositivo. A falta de adesão entre o eletrodo e a camada ativa pode levar a necessidade de um encapsulamento especial que deve aumentar o custo de produção de dispositivos comerciais, o que é indesejável. Será interessante executar um trabalho em que se possa fazer análise química, atualmente indisponível, em amostras preparadas pelo processo desenvolvido neste trabalho em que tenham sido executadas medidas de transporte de carga.

Existe um problema porém quanto a interdifusão. Nguyen et al. [49] mostra uma camada intermediária, entre o filme de alumínio e o filme de PPV puro, que ao que tudo indica seja uma interdifusão generalizada de 50nm de espessura em média. Em todas as fotografias mostradas aqui e em todas as obtidas (~150 para amostras de alumínio) no decorrer deste trabalho não aparece tal camada intermediária. Fica clara uma contradição entre estes resultados e os obtidos por Nguyen et al. [49]. a explicação pode ser dada pela maneira como foram preparadas as amostras. As amostras deste trabalho foram feitas de modo que pudessem ser executadas medidas de transporte e em seguida o corte para

investigação por TEM. No caso do trabalho citado as amostras foram feitas especialmente para investigação por TEM, tendo uma espessura de 20 μ m de filme de PPV que era recoberto por uma camada de alumínio de 100nm. Possivelmente a evaporação do alumínio sobre o filme de PPV foi feita com uma temperatura muito alta, ou com a amostra muito próxima da fonte de alumínio. Isto deve ter provocado a entrada forçada de alumínio para dentro do PPV formando uma solução sólida. Foi constatado, durante a preparação de amostras para este trabalho, que a proximidade da amostra do cadinho em que se encontra o alumínio, ou uma evaporação prolongada com temperatura alta, provocava curto-circuito na amostras.

4b Discussão sobre o PPV - Resultados para o ouro.

Através da observação das amostras com ouro pode-se perceber que existem pontos escuros espalhados pelo filme de polímero. O PPV é amorfo, logo não forma cristais, sendo assim os pontos escuros só podem ser resultado da introdução de outro material dentro do PPV. Estas amostras só possuíam ouro além do PPV, assim temos a forte evidência de que os pontos escuros dentro do filme de PPV são precipitados de ouro. Assume-se assim que ocorre a difusão de ouro para dentro do polímero e que esta forma precipitados. Existem duas maneiras do ouro difundir-se para dentro do PPV: (i) Através da primeira camada depositada durante o tratamento térmico do precursor. (ii) Através da segunda camada durante a sua deposição por evaporação. A baixa aderência demonstrada pela camada superior de ouro indica que é pouco provável que haja difusão tão intensa durante a sua deposição. É mais provável que durante o tratamento térmico, que leva duas horas à 250°C, o ouro se difunde para o polímero em grande quantidade. Após o tratamento térmico a amostra é resfriada e deve ser neste momento que ocorre a precipitação do ouro. O ouro remanescente no PPV e que não está contido nos precipitados deve ter uma concentração muito baixa (menos de 1%). Já se suspeitava que houvesse difusão de ouro para dentro do polímero, pela ocorrência de contatos de comportamento resistivo [50], mas isto ainda não tem confirmação por estudos com XPS [51]. A inexistência de evidências em análises por XPS deve-se à formação dos precipitados concentrando o ouro em regiões muito pequenas

que não fornecem um sinal forte o suficiente para o espectrômetro detectá-las. O limite de detecção de um equipamento de XPS é de aproximadamente 1% [52]. No entanto estas precipitações aliadas às variações de espessura permitem a condução de eletricidade justificando os curtos-circuitos.

A melhor solução neste caso é substituir o ouro por outro contato que seja um bom injetor de buracos. Dois candidatos, atualmente em estudo, para cumprir esta função são o óxido de estanho [5] e as blendas de polianilina [53]. Uma grande vantagem que estes dois materiais têm sobre o ouro é a transparência que, como foi citado no capítulo Introdução, é indispensável para a construção de um LED.

4c Discussão sobre o PBTv.

O PBTv mostrou ter uma baixa aderência, tanto ao alumínio, quanto ao estanho. É interessante notar que a diferença básica entre o PBTv e o PPV é um anel de tiofeno ligado ao anel fenilênico do PPV. Esta mudança leva a situações bem diferentes. Enquanto no PPV há a formação de ligações entre este e o alumínio, no caso do PBTv isto não deve acontecer, pois não temos uma adesão forte entre os filmes. A presença do anel de tiofeno ligado ao anel fenilênico deve favorecer a formação da ligação de átomos de alumínio com o PBTv. Nota-se porém que as ligações com o alumínio se dão nas ligações duplas de átomos de carbono. Como suspeita-se que o PBTv tem um comprimento de conjugação pequeno, isto é poucas ligações duplas disponíveis, isto pode explicar a baixa adesão do alumínio à este polímero. A presença do átomo de enxofre foi considerada responsável pela inibição da eletroluminescência deste polímero conforme a referência citada no capítulo introdução [32].

Mesmo com a evidência de que o PBTv não serve para ser utilizado como camada ativa em LEDs [32], este material pode ser utilizado como uma camada intermediária entre um eletrodo de alumínio, por exemplo, e o PPV. Considerando o fato de que o valor do módulo da eletroafinidade para o PBTv encontrado neste trabalho foi de $\sim 4,1$ eV, e que o módulo da eletroafinidade do PPV, é de 3,9 eV [df10], conseguimos um escalonamento de barreiras, isto é, considerando o alumínio com função trabalho de 4,28 eV, temos

inicialmente uma barreira pequena, de $\sim 0,18$ eV, a ser vencida para injetar elétrons do alumínio para o PBTv; e em seguida uma outra barreira pequena, de $\sim 0,2$ eV, a ser vencida para injetar elétrons para o PPV. Assim evitamos uma barreira maior, de $\sim 0,38$ eV, para injetar diretamente do alumínio para o PPV. Quanto maior a barreira a ser vencida maior a tensão de operação do dispositivo.

Outro efeito que torna o PBTv interessante é o aparecimento dos degraus nas medidas de transporte de carga. O aparecimento dos degraus levou a formulação da hipótese dos sub-níveis para o PBTv. Os sub-níveis devem ser o resultado da superposição de diversas regiões dentro do polímero em que existe a discretização de estados. A quantidade de sub-níveis e sua distribuição devem ser dependentes de múltiplas variáveis como a espessura da amostra, a presença de precipitados de metal difundido e o comprimento médio de conjugação do PBTv em fase sólida. A espessura da amostra influi na distribuição de estados na direção z (direção da espessura). A presença de qualquer impureza leva a criação de estados localizados que influiriam na distribuição dos estados à sua volta, incluindo precipitados de metal. O comprimento de conjugação do PBTv é que determina a largura do poço de confinamento de carga, assim, qualquer variação deste influi na distribuição de estados que leva ao efeito de sub-níveis. Aparentemente os sub-níveis são diretamente dependentes das funções trabalho dos eletrodos do dispositivo pois o efeito é muito mais significativo em amostras com eletrodos de alumínio ($w = 4,28$ eV), estanho ($w = 4,42$ eV) e antimônio ($w = 4,5$ eV) e menos significativo em amostras com alumínio e gálio ($w = 4.2$ eV). porém são necessários maiores estudos para a confirmação da hipótese de sub-níveis e determinação de suas dependências. Se for possível controlar a exata localização dos sub-níveis abre-se um leque grande de aplicações para dispositivos com estas características.

Para ajudar no esclarecimento da origem do efeito dos degraus foram feitos Espectros de Ultravioleta/Visível (UV/Vis). Estes espectros indicaram que a existência de anormalidades no PBTv, mas não forneceram nenhum argumento definitivamente esclarecedor. Na figura 4.2 são mostrados três espectros para três situações diferentes: Um espectro do PBTv originalmente sintetizado por via química (indicado por PBTv Q) [32]. Outro espectro para o PBTv utilizado neste trabalho obtido em solução no Instituto de Química de São Carlos (indicado por PBTv E solução); e finalmente o espectro obtido no

Química de São Carlos (indicado por PBTVE solução); e finalmente o espectro obtido no Departamento de Química da UFPR do mesmo polímero anterior porém em fase sólida (indicado por PBTVE sólido), utilizado neste trabalho.

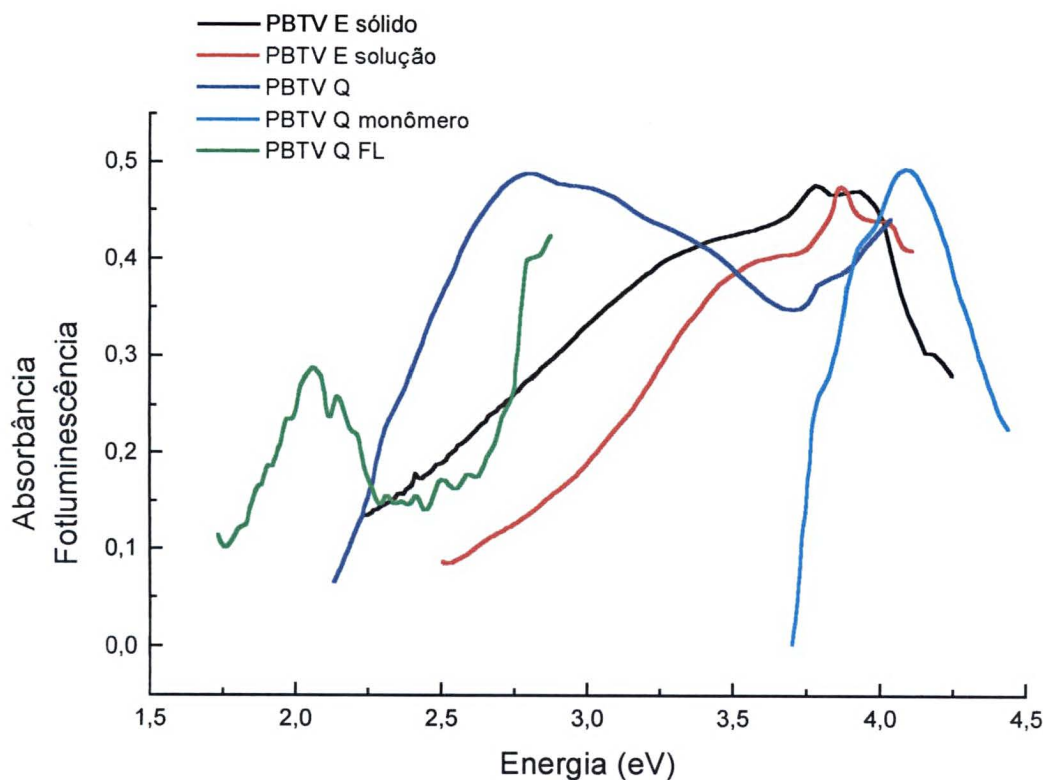


Figura 4.2 - Espectros de UV/Visível para o PBTVE em quatro situações diferentes: PBTVE sintetizado quimicamente (PBTV Q) [32]. Monômero do precursor do PBTVE sintetizado quimicamente (PBTV Q monômero) [32]. PBTVE sintetizado eletroquimicamente em solução líquida (PBTVE solução). PBTVE sintetizado eletroquimicamente em fase sólida (PBTVE sólido). Está incluído ainda nesta figura o espectro de fotoluminescência do PBTVE sintetizado quimicamente (PBTV Q FL) [32]. As intensidades de absorbância e fotoluminescência foram ajustadas para que o máximo de absorbância/fotoluminescência de todos os espectros fossem o mais próximas possíveis para melhor comparação.

Nota-se uma grande diferença entre os espectros do PBTVE sintetizado por via eletroquímica e o espectro do PBTVE sintetizado quimicamente. A semelhança entre os

bastante razoável. Estas diferenças indicam que o PBTv sintetizado eletroquimicamente mesmo que tenha sido completamente polimerizado possui um comprimento de conjugação pequeno. No espectro UV/Vis do monômero do precursor encontramos indícios de dois picos de energia parecida com a do PBTv sintetizado eletroquimicamente que reforçam esta suposição. Vale a pena lembrar que este polímero foi filtrado e que a parte solúvel pode ser composta de oligômeros e que isto compromete o tamanho de conjugação do polímero. No trabalho de Sarker et al. [32] discute-se que o intervalo proibido de energia (“gap”) do PBTv obtido pelo espectro de UV/Vis não concorda com os valores calculados pelos métodos de simulação normalmente utilizados. O valor do “gap” obtido naquele trabalho [32] é de 2,92 eV enquanto os valores calculados ficam entre 2,2 eV e 2,4 eV considerando-se as várias conformações que a cadeia principal pode assumir. Essas conformações diferentes podem influenciar também no comprimento de conjugação. Nos espectros obtidos para o PBTv utilizado neste trabalho temos um valor máximo de absorbância em aproximadamente 4 eV, porém com uma subida relativamente suave, principalmente quando comparada ao espectro do PBTv-Q. Nota-se ainda a presença de dois picos nos espectros do PBTv-E. Estes picos, em 3,87 eV e 4,02 eV para a fase líquida e em 3,78 eV e 3,93 eV para a fase sólida, mantêm uma distância entre si de 0,15 eV nas duas fases o que levou a suspeitar da influência direta destes picos sobre os degraus. Porém não há degrau com esta diferença de energia e ainda a diferença de energia entre os degraus parece ser pelo menos uma ordem de grandeza menor do que este valor.

4d Discussão geral - Diretrizes.

Em ambos os casos, PPV ou PBTv, ficou clara a variação enorme de espessura a grande distância. Isto está diretamente ligado com o método de preparação de amostras, mais especificamente com a técnica de deposição do filme polimérico. A técnica de “casting” utilizada neste trabalho é a mais simples, mais barata e por isso mesmo mais recomendada para estudos iniciais, porém é a técnica mais sujeita a problemas de qualidade dos filmes. Existem outras técnicas de deposição de filmes poliméricos e uma delas será abordada adiante.

A grande variação na espessura a grandes distâncias ajuda a esclarecer um problema relativo a simulação de dados experimentais através de modelos teóricos. Quando se realiza cálculos teóricos tentando simular um dispositivo, obtém-se correntes de várias ordens de grandeza maiores que as experimentais. Analisando a situação, tendo em mente a variação na espessura, podemos concluir que os cálculos teóricos levam em conta toda a área do dispositivo como atuante, porém somente nas regiões com menor espessura é que ocorrerá a injeção de portadores, limitando-se assim a corrente no dispositivo. Isto nos leva a dois caminhos:

Primeiro mapear a superfície dos dispositivos para encontrar a fração de área que contribui realmente para a injeção e então refazer as simulações, sem modificar o método de preparação de amostras.

Segundo modificar a preparação de amostras, basicamente o método de deposição dos polímeros, para se obter um dispositivo com área integralmente funcional.

A primeira opção pode ser interessante como estudo para confirmar os modelos teóricos, porém é pouco prática em relação ao desenvolvimento do objetivo de todo este trabalho que é a construção de um LED plenamente funcional. Assim a melhor opção é a segunda. Uma nova técnica em especial é bastante promissora: A deposição por vapor químico [10], principalmente para construção de dispositivos de grande área.

A variação de espessura ajuda a explicar a dispersão dos sub-níveis no PBTV. Cada região com espessura suficiente para que o efeito ocorra poderá conter uma distribuição de estados diferente e o efeito geral será a soma de todos estes estados mascarando qualquer relação que possa haver entre eles para uma determinada região. A construção de um dispositivo de PBTV em que ocorram degraus e que possua espessura constante será de vital importância para o esclarecimento da origem do efeito.

5 Conclusão

Foram investigadas as interfaces entre o poli(p-fenilenovinileno) PPV e os metais alumínio e ouro e as interfaces entre o poli(4,7-benzotiofenovinileno) PBTv e os metais alumínio e estanho. assim como foi determinada a eletroafinidade do PBTv por dois métodos diferentes.

As interfaces de PPV e alumínio apresentaram boa aderência e ausência de interdifusão. A variação de espessura a grandes distâncias esclareceu a ocorrência eventual de curtos-circuitos em amostras com este metal.

As interfaces de ouro e PPV apresentaram problemas de adesão e fortes evidências que levaram a assumir que há difusão e subsequente precipitação de ouro dentro do PPV. Esta difusão aliada a variação de espessura do filme de PPV a grandes distâncias esclareceu a ocorrência de curtos circuitos em 100% das amostras em que foi utilizado este metal.

Os métodos de determinação do módulo da eletroafinidade e de altura de barreira para injeção de carga forneceram um módulo da eletroafinidade do PBTv em torno de 4,1 eV. Durante a determinação deste valor observou-se a ocorrência de degraus nas medidas que são associados a formação de sub-níveis na banda de condução do polímero.

As interfaces entre o PBTv e os metais alumínio e estanho apresentam problemas de adesão e evidências de difusão e posterior precipitação dos metais para dentro do polímero. Não foi possível identificar qual metal foi o responsável pela difusão.

O PBTv apresenta características adequadas para ser utilizado como uma camada intermediária em um dispositivo que utilize eletrodo injetor de elétrons de alumínio e camada ativa de PPV. Um dispositivo construído com a estrutura Al/PBTv/PPV deve possuir uma eficiência maior que um dispositivo de camada única, do tipo Al/PPV, visto que a injeção de elétrons é facilitada.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Para o prosseguimento dos estudos iniciados com este trabalho sugere-se:

- A ampliação da gama de metais para serem feitas interfaces com o PPV e o PBTv.
- Investigação com o auxílio de análise química. Tanto durante a investigação com TEM, através de um microscópio analítico, quanto em separado, através de XPS por exemplo.
- Investigar a interface polímero-polímero utilizando a mesma técnica utilizada neste trabalho para investigar as interfaces entre PPV e PBTv e entre o PPV e blendas de polianilina [52].
- Continuar os estudos para a confirmação e determinação das posições e dependências dos sub-níveis em amostras com PBTv.
- A construção de dispositivos utilizando PBTv de síntese química para verificar se os efeitos de degraus são exclusivos do PBTv sintetizado eletroquimicamente.
- A mudança da técnica de deposição de filmes poliméricos para a obtenção de filmes de espessura mais regular. Utilizando CVD por exemplo.
- A construção de um dispositivo com a estrutura Al/PBTv/PPV/(contato transparente) para confirmar a redução na tensão de operação de tal dispositivo quando comparado com os dispositivos atualmente construídos.
- A investigação da capacidade de separação de cargas do PBTv para uso em foto-diodos e subsequente construção de tais dispositivos.

Apêndice A

Neste apêndice serão discutidos os problemas de danos causados pela preparação de amostras para investigação com TEM e danos causados pela investigação em si.

A preparação de amostras para investigação com TEM, que foi descrita no capítulo Procedimentos Experimentais, provoca sérios danos na estrutura dos filmes que deseja-se observar. Ainda que tenham sido minimizados estes danos persistiram durante todo o trabalho. Serão discutidas as consequências destes danos e o que foi feito para minimizá-los.

Danos provocados pela preparação e corte.

As figuras A.1, A.2 e A.3 demonstram um dos maiores problemas do emblocamento com resina. Os danos provocados no filme pela preparação e depois pelo corte no ultramicrotomo. A amostra é submetida a tensões quando é feito o destaque do substrato o que normalmente danifica um pouco o filme metálico que estava sobre o substrato. Quando o filme é fatiado no ultramicrotomo ele sofre outras forças de cisalhamento devido a passagem da lâmina. Se a lâmina estiver com falhas no gume estas provocarão mais defeitos ainda no filme. Por estes problemas é necessário escolher as melhores regiões possíveis para serem fotografadas. Regiões em que o filme não sofreu ou sofreu pouco os efeitos da preparação e corte. Em algumas amostras o dano foi tão severo que não foi possível encontrar uma região livre dos defeitos e não foram feitas fotografias destas amostras. Felizmente estas amostras foram minoria não afetando a estatística geral dos efeitos observados. Mudanças na preparação de amostras, como já foi citado na capítulo Procedimentos Experimentais, foram tentadas porém sem resultados significativos. A troca da lâmina de corte é responsabilidade do CME e foi executada sempre que necessária. Os problemas no corte se devem ao fato de que o método de emblocamento é utilizado basicamente para amostras biológicas. Um filme de 200nm de espessura acaba sendo mais frágil que um conjunto de células de vários μm de espessura.

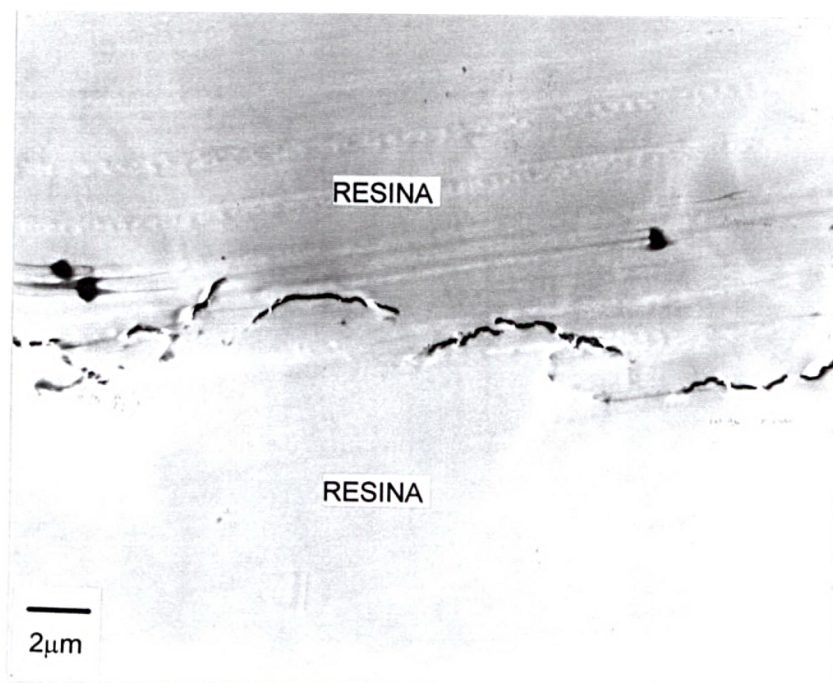


Figura A.1 - Uma região bastante danificada pela preparação e corte.

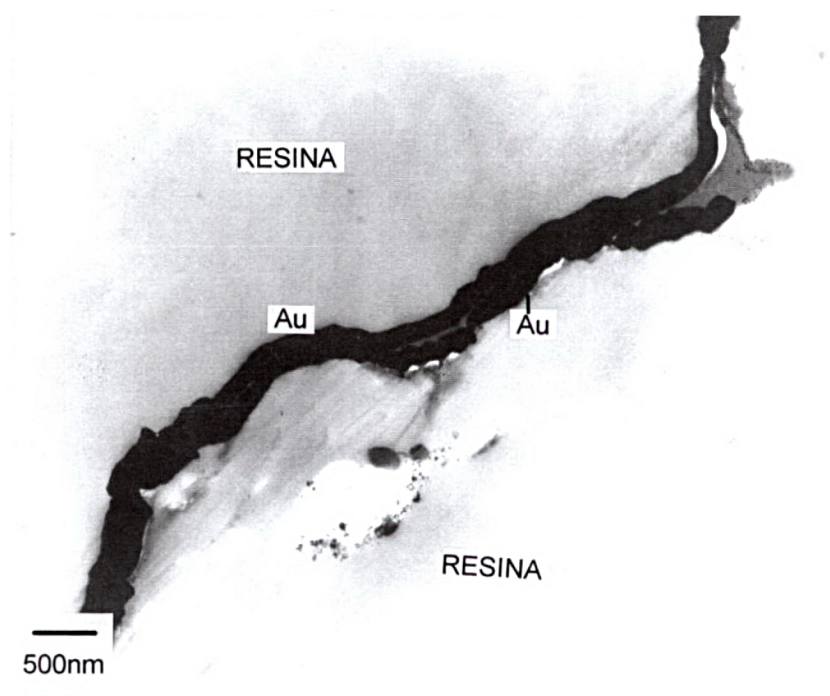


Figura A.2 - Outra região de outra amostra danificada pelo corte com uma ampliação maior.

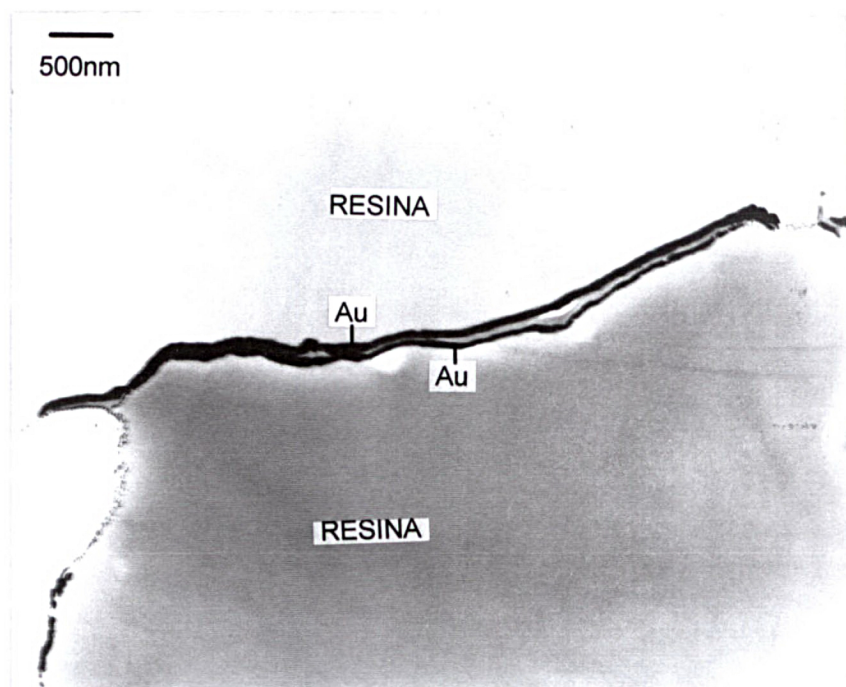


Figura A.3 - Fotografia que mostra o limite entre uma região danificada, à esquerda, e uma região não danificada, à direita.

Danos causados pela observação.

Na figura A.4 pode-se notar que de um dos lados do filme não há resina por causa da ausência do tom cinza claro. Isto se deve a falta de aderência da resina ao filme provocando a ruptura estrutura resina-filme-resina durante a observação ao ME. Isto acarreta em problemas para a obtenção de fotografias, provocando mudanças na iluminação e até no foco em parte do filme. Quando a resina destacava-se do filme provocava a movimentação deste. Este movimento provocava a perda de foco em toda a região de interesse ou em parte devido a mudança de posição vertical da amostra, coordenada z. A ausência de resina em uma parte da região de interesse mudava as características da iluminação que é um item importante na obtenção das fotografias. A iluminação era acertada para a condição sem rompimento e quando o filme rompia estas condições mudavam e precisavam ser reajustadas. Em alguns casos, mesmo reajustando a iluminação, a fotografia saiu ruim por problemas de contraste entre a parte sem resina, que sai muito clara, e o resto do filme.

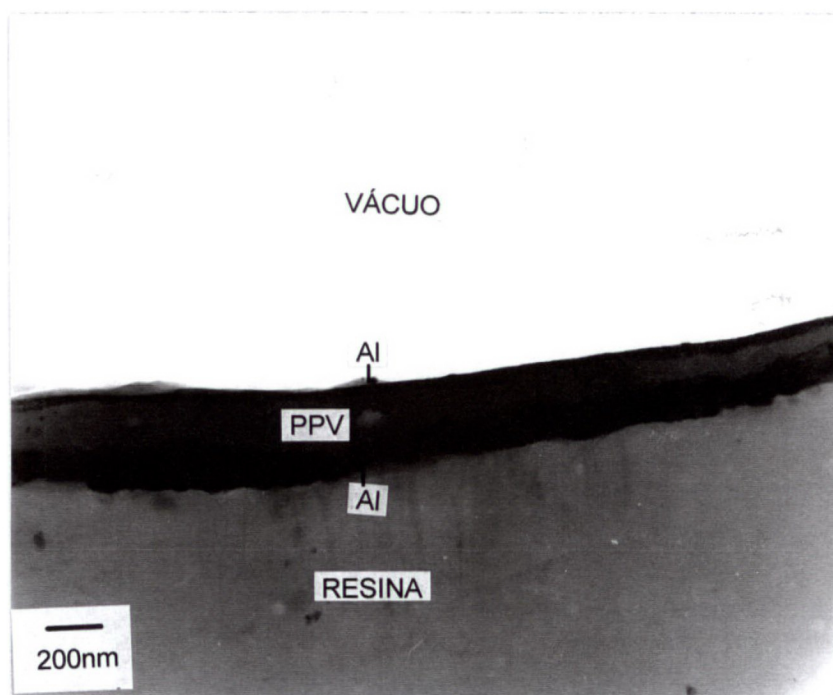


Figura A.4 - fotografia de uma região em que não há presença de resina na parte superior da fotografia.

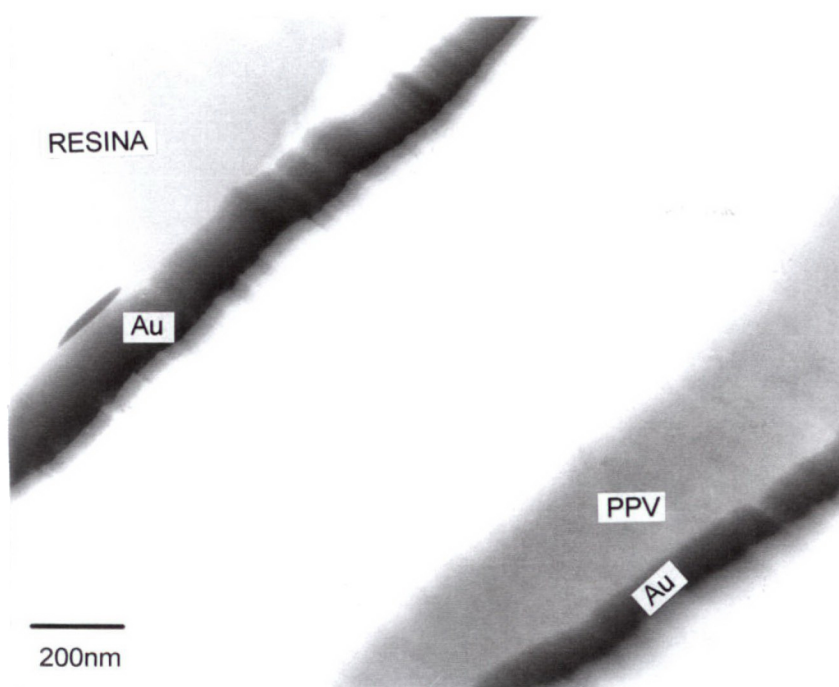


Figura A.5 - Ruptura do filme durante a investigação.

A figura A.5 é um exemplo claro do problema da ruptura do filme durante a investigação. O filme rompeu durante a exposição do filme fotográfico provocando esta imagem difusa.

Nas figuras A.6 e A.7 é demonstrado o efeito que fez com que se evitasse as grandes ampliações (maiores que $40000\times$ na indicação do microscópio). As duas fotografias são exatamente do mesmo contato e exatamente da mesma região. É possível notar que o filme de alumínio que está à direita foi modificado. O filme difundiu para dentro do PPV devido a interação com o feixe de elétrons do microscópio. Em algumas regiões de amostras esta difusão gerou o desaparecimento da faixa associada ao PPV, isto é o alumínio de ambos os lados difundiu completamente para dentro do filme de PPV. Isto acontece nas grandes ampliações devido a concentração do feixe para se obter a iluminação necessária para fazer a fotografia. O feixe de elétrons concentrado incidindo na amostra provoca o aquecimento e este aquecimento provoca a difusão do alumínio.

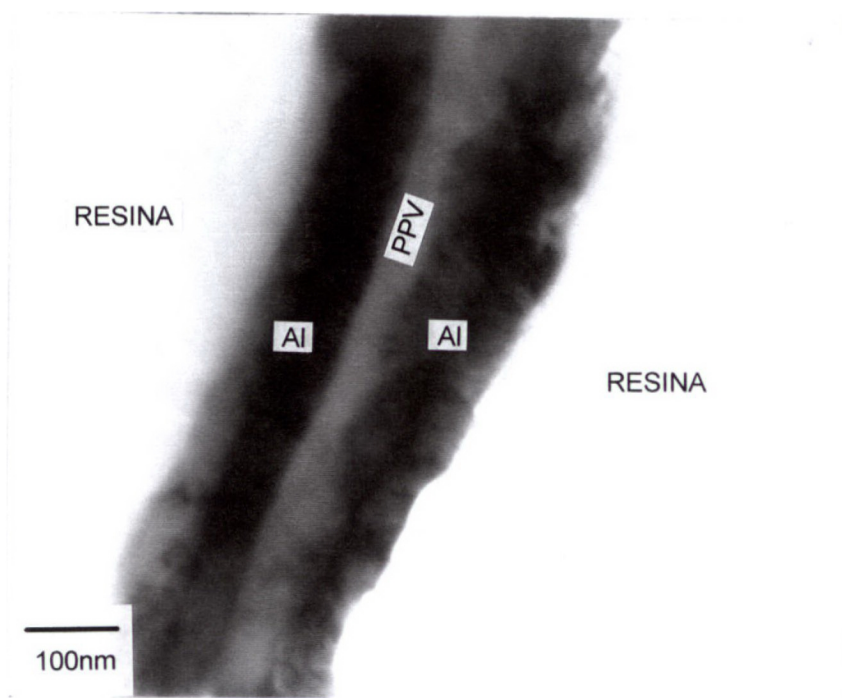


Figura A.6 - Corte em grande ampliação ($80000\times$ na indicação do microscópio).

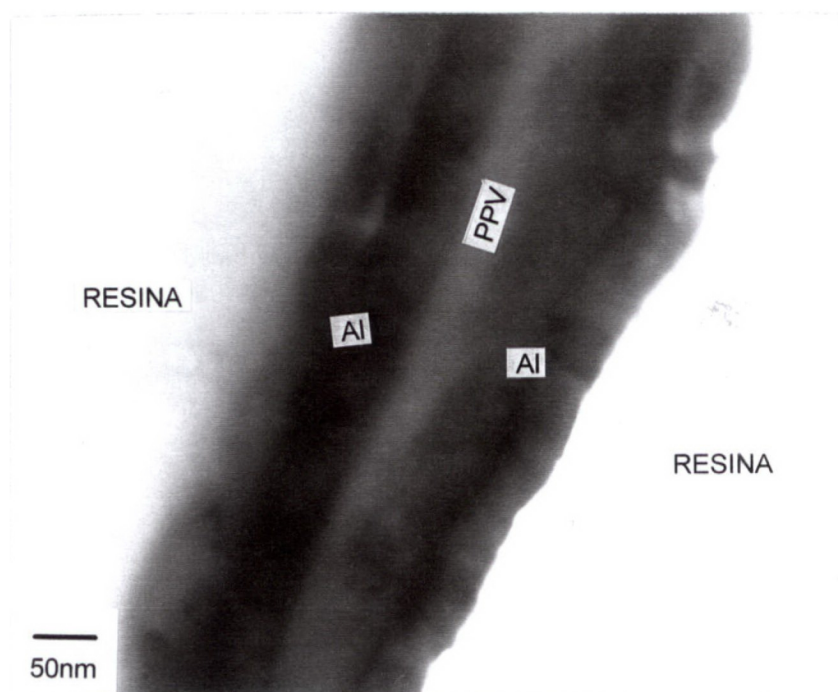


Figura A.7 - Mesmo região em uma ampliação maior.

Apêndice B

Glossário de siglas e termos

CME	Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR
CVD	Deposição por vapor químico (Chemical Vapor Deposition)
“gap”	Intervalo de energia proibida
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
LED	Diodo Emissor de Luz (Light Emitting Diode)
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
ME	Microscópio Eletrônico
m^*	
PBTv	Poli(4,7-benzotiofenovinileno)
PPV	Poli(p-fenilenovinileno)
P_1, P_2 e P_3	Parâmetros de ajuste do método 2
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy)
UV/Visível	Espectroscopia de ultra violeta e luz visível
XPS	Espectroscopia por fotoelétron de raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
w_i	Função trabalho do metal i
α_i	Valor da derivada da curva de $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o metal i injetando carga
χ	Eletroafinidade
η	Potencial de ionização
ϕ_i	Altura de barreira para o metal i injetar carga
ξ	Relação entre α_1 e α_2

Referências Bibliográficas

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K. and Heeger, A. J. *titulo. Journal of Chemical Society, Chemical Communications* p578 (1977).
- [2] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L. and Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* v.347 p.539-541 (1990).
- [3] Yang, Y.; Pei, Q. and Heeger, A. J. Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly(paraphenylene)s. *Journal of Applied Physics* v.79 (2) p.934-939 (1996).
- [4] Strukelj, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Miller, T. M. and Rothberg, L. J. Design and application of electron-transporting organic materials. *Science* v.267 p.1969 (1995).
- [5] Arias, A. C. Caracterização de filmes finos de óxido de estanho e sua utilização em diodos emissores de luz orgânicos. Curitiba, 1997, Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade Federal do Paraná.
- [6] Fou, A. C.; Onitsuka, O.; Ferreira, M.; Rubner, M. F. and Hsieh, B. R. Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene). *Journal of Applied Physics* v.79 (10) p.7501-7509 (1996).
- [7] Parker, I. D.; Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* v.75 (3) p.1656-1666 (1994).
- [8] Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C.; Pate, M. A.; David, J. P. R.; Wittaker, D. M.; Fisher, T. A. and Skolnick, M. S. Mapping the confined optical field in a microcavity via the emission from a conjugated polymer. *Applied Physics Letters* v.71 (6) (1997).
- [9] Kumar, N. D.; Bhawalkar, J. D.; Prasad, P. N.; Karasz, F. E. and Hu, B. Solid-state tunable cavity lasing in a poly(para-phenylene vinylene) derivative alternating block copolymer. *Applied Physics Letters* v.71 (8) p.999-1001 (1997).
- [10] Vaeth, K. M. and Jensen, K. F. Chemical vapour deposition of thin polymer films used in polymer-based light emitting diodes. *Advanced Materials* v9 (6) p.490-493 (1997).

[11] Vaeth, K. M. and Jensen, K. F. Chemical vapour deposition of poly(p-phenylene vinylene) based light emitting diodes with low turn-on voltages. *Applied Physics Letters* v.71 (15) p.2091-2093 (1997).

[12] Wen, W. K.; Jou, J. H.; Chiou, J. F.; Chang, W. P. and Whang, W. T. Single layer organic electroluminescent devices by vapour deposition polymerization. *Applied Physics Letters* v.71 (10) p1302-1304 (1997).

[13] Baldo, M. A.; Kozlov, V. G.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Ban, V. S.; Koene, B and Thompson, M. E. Low pressure organic vapour phase deposition of small molecular weight organic light emitting device structures. *Applied Physics Letters* v.71 (21) p.3033-3035 (1997).

[14] Noda, T.; Ogawa, H.; Noma, N. and Shirota, Y. A novel family of amorphous molecular materials containing an oligothiophene moiety as color-tunable emitting materials for organic electroluminescent devices. *Advanced Materials* v.9 (9) p.720-722 (1997).

[15] Ng, Y. W. and Chan, W. K. Synthesis and photoconducting properties of poly(p-phenylenevinylene) containing a bis(terpyridine) Ruthenium(II) complex. *Advanced Materials* v9 (9) p.716-719 (1997).

[16] Tao, X. T.; Zhang, Y. D.; Wada, T.; Sasabe, H.; Suzuki, H.; Watanabe, T. and Miyata, S. Novel main-chain polycarbazoles as holes and electron transport materials in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* v.71 (14) p.1921-1923 (1997).

[17] Carter, S. A.; Scott, J. C. and Brock, P. J. Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices. *Applied Physics Letters* v.71 (9) p.1145-1147 (1997).

[18] Haskai, E. I.; Curioni, A.; Seidler, P. F. and Andreoni, W. Lithium-aluminum contacts for organic light emitting devices. *Applied Physics Letters* v.71 (9) p.1151-1153 (1997).

[19] Jabbour, G. E.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Wang, J. F.; Morrell, M. M.; Kippelen, B. and Peyghambarian, N. Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode. *Applied Physics Letters* v.71 (13) p.1762-1764 (1997).

[20] Tang, H.; Li, F. and Shinar, J. Bright high efficiency blue organic light-emitting diodes with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ cathodes. *Applied Physics Letters* v.71 (18) p.2560-2562 (1997).

[21] Kubar, N. D.; Joshi, M.P.; Friend, C. S.; Prasad, P. N. and Burzynski, R. Organic-inorganic heterojunction light emitting diodes based on poly(p-phenylene vinylene)/cadmium sulfide thin films. *Applied Physics Letters* v.71 (10) p.1388-1390 (1997).

[22] Gao, M.; Richter, B. and Kirstein, S. White-light electroluminescence from self-assembled Q-CdSe/PPV multilayer structures. *Advanced Materials* v.9 (10) p.802-805 (1997).

[23] Zenz, C.; Graupner, W.; Tasch, S.; Leising, G.; Müllen, K. and Scherf, U. Blue green stimulated emission from a high gain conjugated polymer. *Applied Physics Letters* v.71 (18) p.2566-2568 (1997).

[24] Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M. and Breedijk, S. Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* v.71 (7) p.930-932 (1997).

[25] Hale, G. D.; Oldenburg, S. J. and Halas, N. J. Effects of photo-oxidation on conjugated polymer films. *Applied Physics Letters* v.71 (11) p.1483-1485 (1997).

[26] Carter, J. C.; Grizzi, I.; Heeks, S. K.; Lacey, D. J.; Lathem, S. G.; May, P. G.; Ruiz de los Paños, O.; Pichler, K.; Towns, C. R. and Wittmann, H. F. Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene). *Applied Physics Letters* v.71 (1) p.34-36 (1997).

[27] Grüner, J.; Remmers, M. and Neher, D. Direct determination of the emission zone in a polymer light-emitting diode. *Advanced Materials* v.9 (12) p.964-968 (1997).

[28] Lidzey, D. G.; Alvarado, S. F.; Seidler, P. F.; Bleyer, A. and Bradley, D. D. C. Electroluminescence from a soluble poly(p-phenylenevinylene) derivative generated using a scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters* v.71 (14) p.2008-2010 (1997).

[29] Herold, M.; Gmeiner, J. and Schwoerer, M. Influence of the elimination temperature on light emitting devices prepared from poly(p-phenylene vinylene). *Acta Polimerica* v.47 p.436-440 (1996).

[30] Scott, J. C.; Kaufman, J. H.; Brock, P. J.; DiPietro, R.; Salem, J. and Goitia J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* v.79 p.2745-2751 (1996).

[31] Bredas, J. L. and Heeger, A. J. Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene). *Chemical Physics Letters* v.217 (5,6) p.507-512 (1994).

[32] Sarker A. M. The development of versatile substituent placement in the polyelectrolyte soluble precursor synthesis of poly(1,4-phenylene vinylene)s and their analogues. Doctor of Philosophy dissertation of the University of Massachusetts (1994).

[33] Gruber, J. and Chia Li, W. R. Electrochemical syntheses of poly(4,7-benzofuran vinylene) (PBFV) and poly(4,7-benzothiophene vinylene) (PBTv). *Synthetic Metals* v.88 p.201-204 (1997).

[34] Roman, L. S. Investigação das propriedades elétricas do PPV (poli p-fenileno vinileno) e de interfaces PPV/Metal. Curitiba, 1996, Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade Federal do Paraná.

[35] Wei, X.; Raikh, M.; Vardeny, Z. V.; Yang, Y. and Moses, D. Photoresponse of poly(para-phenylenevinylene) light-emitting diodes. *Physical Review B* v49 (24) p.17480-17483 (1994).

[36] Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; Nart, F. C. and Lemos de Sá, E. Polymer and polymer/metal interface characterization via Fowler-Nordheim tunneling measurements. *Applied Physics Letters* v.68 (22) p.3194 (1996).

[37] Fowler, R. H.; and Nordheim, L. Electron emission in intense electric fields. *R. Soc. London, Ser. A* 119 p.173-181 (1928).

[38] Koehler, M. and Hümmelgen, I. A. Temperature dependent tunneling current at metal/polymer interfaces - potential barrier height determination. *Applied Physics Letters* v.70 (24) (1997).

[39] Sawyer, L. C. and Grubb, D. T. *Polymer Microscopy* 2nd Edition (1996) Chapman & Hall.

[40] Chescoe, D. and Goodhew, P. J. *The Operation of Transmission and Scanning Electron Microscopes*. 1st Edition (1990) Oxford University Press.

[41] Nguyen, T. P.; Lefrant, S.; de Vos, S. and Gao, Y. Interfacial reactions in poly(phenylene vinylene)-metal systems. Paper presented at the ICSM 1996.

[42] Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics* 1st edition CRC Press 1988.

[43] Eisberg, R. and Resnick, R. Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas 7ª edição Campus 1988.

[44] Cohen-Tanoudji, C.; Diu, B. and Laloë, F. Quantum Mechanics 2nd edition John Wiley & Sons 1977.

[45] Nart, F. C.; Péres, L. O.; de Sá, E. L.; Roman, L. S.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J. and Li, R. W. C. Electronic properties of poly(1,4-phenylene methyldynenitrilo-1,4-phenylene nitrilomethylidyne) (PPI). Synthetic Metals v.90 p.147-151 (1997).

[46] Lögdlund, M. and Bredas, J. L. Semiempirical studies of the interaction between metals and π -conjugated polymers: Sodium on Diphenylpolyenes and aluminum on poly(p-phenylenevinylene) and derivatives. International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium 28 p. 481-500 (1994).

[47] Salaneck, W. R. and Bredas, J. L. The metal-on-polymer interface in polymer light emitting diodes. Advanced Materials v.8 (1) p 48-52 (1996).

[48] Bredas, J. L. Conjugated polymers and oligomers: Designing novel materials using a quantum-chemical approach. Advanced Materials v.7 p.263-274 (1995).

[49] Nguyen, T. P. and Mansot, J. L. Metal-oxygen-carbon interaction in the poly(p-phenylene vinylene)-aluminum system: A study by analytical transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Thin Solid Films (1996).

[50] Wang, H. L.; Huang, F.; MacDiarmid, A. G.; Wang, Y. Z.; Gebler, D. D. and Epstein A. J. Application of aluminum, copper and gold electrodes in a.c. polymer light-emitting devices. Synthetic Metals v.80 p.97-104 (1996).

[51] Nguyen, T. P. and de Vos, S. Interfacial effects in poly(p-phenylene-vinylene)-metal systems. Vacuum v.47 (10) p.1153-1158 (1996).

[52] Nefedov, V. I. X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces. 1st edition VSP BV 1988.

[53] Lima, J. R. Caracterização do processo de injeção de portadores de carga em interfaces de poli(p-fenileno vinileno) com blendas de polianilina. Dissertação de Mestrado em Ciências Curitiba 1998 Universidade Federal do Paraná.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen pela orientação, apoio e dedicação sem os quais este trabalho não seria possível.

À Lucimara S. Roman pela abertura desta linha de pesquisa aqui na UFPR.

Ao Joaquim R. de Lima pelo apoio, ajuda e valorosas discussões que esclareceram muitas coisas para ambos.

Ao Marlus Koehler pela teoria que descreve o comportamento das amostras deste trabalho e pelas discussões em torno disto.

À Ana C. Arias pela ajuda no início do trabalho e muitas discussões esclarecedoras no decorrer deste trabalho.

Ao Edson M. Kakuno pela ajuda incondicional com os equipamentos do laboratório.

À Vera, secretária da pós graduação em Física pelo pronto atendimento a tudo que lhe foi solicitado.

Ao Douglas da oficina mecânica do Departamento de Física pela confecção das peças necessárias ao trabalho.

Aos Professores da pós graduação pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber e à Rosamaria W. C. Li pela síntese do PBTV utilizado neste trabalho e pelas discussões sobre a origem dos degraus.

Ao Prof. Dr. Francisco C. Nart do Instituto de Química de São Carlos pela síntese do PPV e pelo espectro de UV/Vis do PBTV.

Ao Departamento de Química da UFPR pelos espectros de UV/Vis do PBTV em fase sólida.

À Vera Regina e à Matilde do CME pela revelação dos negativos e pelos cortes no ultramicrotomo.

Aos meus pais Ademir e Bernadete por tudo que me ensinaram possibilitando-me chegar até aqui.

À minha amada esposa Vera pelo carinho, compreensão, dedicação e paciência quando eu estava xingando o micro ou alguma amostra.

À CAPES pelo apoio financeiro.